RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239669**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429952**

(22) Data zgłoszenia: **16.05.2019**

(51) Int.Cl.
A61L 27/04 (2006.01)
A61L 27/58 (2006.01)
C22C 18/00 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania prętów ze stopu na bazie cynku przeznaczonych zwłaszcza na biodegradowalne implanty medyczne**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
30.11.2020 BUP 25/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
27.12.2021 WUP 39/21

(73) Uprawniony z patentu:
INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK IM. ALEKSANDRA KRUPKOWSKIEGO, Kraków, PL
INSTYTUT WYSOKICH CIŚNIEŃ POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANNA MAGDALENA JARZĘBSKA, Kraków, PL
WACŁAW PACHLA, Warszawa, PL
MAGDALENA MARIA BIEDA-NIEMIEC, Zielonki, PL
KRZYSZTOF MACIEJ SZTWIERTNIA, Zabierzów, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Renata Wojtas-Słodownik

PL 239669 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania prętów ze stopu na bazie cynku przeznaczonych zwłaszcza na biodegradowalne implanty medyczne.

W implantologii ostatnich lat coraz większym zainteresowaniem cieszą się implanty biodegradowalne, które korodują (degradują) stopniowo w ludzkim organizmie, w taki sposób, że produkty korozji nie wywierają negatywnego wpływu na zdrowie pacjenta. Po zakończeniu zadania, które polega na podparciu i wzmocnieniu uszkodzonej tkanki w procesie jej leczenia, biodegradowalne implanty ulegają całkowitemu rozpuszczeniu [1]. Ich zastosowanie w lecznictwie, zamiast implantów trwałych, pozwoliłoby na ograniczenie problemów, takich jak np. konieczność przeprowadzania dodatkowych zabiegów chirurgicznych, pojawienie się stanów zapalnych czy reakcji alergicznych i tym samym przyczyniłoby się do podniesienia jakości leczenia, a także obniżyłoby jego koszty. Jednym z przykładowych zastosowań biodegradowalnych metalowych implantów są stenty, czyli rusztowania mające za zadanie zwiększenie przekroju i wspieranie ścian zwężonych odcinków naczynia krwionośnego czy cewki moczowej w procesie ich regeneracji, np. [2].

Materiały przeznaczone do zastosowania na implanty biodegradowalne muszą spełniać szereg wymagań, np. [3]. Przede wszystkim muszą odznaczać się biozgodnością. Materiał i jego produkty korozji wytworzone w trakcie biodegradacji implantu nie mogą być szkodliwe dla zdrowia pacjenta. Prędkość korozji, powinna być taka, aby z jednej strony zapewnić odpowiedni czas trwałości implantu, a z drugiej spowodować, że stężenie produktów jego degradacji nie przekroczy dopuszczalnego poziomu. Materiały przeznaczone na biodegradowalne implanty muszą posiadać także odpowiednie właściwości mechaniczne, np. [4]. Zaprojektowanie biodegradowalnego materiału spełniającego te wymagania jest dla inżynierii materiałowej poważnym wyzwaniem. Do powyższych zastosowań rozważa się trzy rodzaje stopów metalicznych na bazie: magnezu, żelaza oraz cynku [5]. Najlepiej zbadanym układem jest magnez i jego stopy. Pomimo jednak licznych prób, nie rozwiązano, jak dotąd problemu ich zbyt szybkiej biodegradacji w środowisku fizjologicznym. Magnez i jego stopy rozpuszczają się zanim uszkodzona tkanka zdąży się odbudować. Drugim kandydatem jest żelazo, które w przeciwieństwie do magnezu koroduje zbyt wolno, w konsekwencji implant pozostaje w kontakcie z tkanką dłużej niż jest to konieczne, co także może prowadzić do powikłań, np. [6]. Ostatnie badania wykazują, że ze względu na szybkość korozji, która plasuje się pomiędzy magnezem a żelazem, dobrym kandydatem na biodegradowalne implanty może być cynk i jego stopy [3–6]. Liczne badania wykazały, że cynk posiada także bardzo dobre właściwości biologiczne [6–8], a jako pierwiastek witalny jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu [4].

Głównym problemem ograniczającym wykorzystanie cynku w implantologii są jego niskie właściwości mechaniczne. Właściwości te poprawia się zwykle poprzez stopowanie innymi witalnymi pierwiastkami, takimi jak magnez, wapń czy stront lub/i klasyczne odkształcenie plastyczne – np. wyciskanie konwencjonalne lub walcowania na gorąco (w temperaturze 200–350°C), [5 oraz 8–12]. Niestety uzyskana wyżej wymienionymi metodami poprawa właściwości mechanicznych jest wciąż niewystarczająca, między innymi dlatego, że cynk posiada niską temperaturę rekrystalizacji i obróbka na gorąco nie pozwala na silne rozdrobnienie ziarna. Stopowanie cynku, poprzez opóźnienie procesów zdrowienia i rekrystalizacji, sprzyja rozdrobnieniu ziarna i tym samym poprawia właściwości mechaniczne. Właściwości mechaniczne uzyskane w klasycznym wyciskaniu na gorąco stopowanego cynku silnie zależą od parametrów procesu.

Przykładowo w pracy [13] uzyskano dla stopu cynku z około 1% wag. zawartości magnezu wyciskanego na gorąco przy temperaturze 250°C wytrzymałość na rozciąganie R_m około 362 MPa, przy wydłużeniu do zerwania A około 21%, a w pracach [9, 14] dla stopu o podobnej zawartości magnezu wyciskanego przy tej samej temperaturze uzyskano wytrzymałość na rozciąganie R_m = 250 i wydłużenie A = 12% i odpowiednio R_m = 185 MPa i A = 2%.

Zmieniając sposób odkształcenia plastycznego z wyciskania na gorąco na walcowanie na gorąco w przeważającej części przypadków obserwuje się spadek wytrzymałości, ale wzrost plastyczności [9, 15]. Wzrost dodatku magnezu w stopie skutkuje wzrostem wytrzymałości i spadkiem plastyczności. Podobnie korzystne efekty obserwuje się przy zastąpieniu magnezu miedzią [16, 17].

Dodatki stopowe, takie jak aluminium czy srebro mają mniejszy wpływ na rozdrobnienie ziarna i wzrost właściwości mechanicznych [5, 18], z tym że aluminium jest uważane za pierwiastek potencjalnie szkodliwy dla organizmu ludzkiego, którego nadmiarowa ilość może powodować degenerację neuronów [2].

W stosunkowo nielicznych pracach podjęto próbę podniesienia właściwości mechanicznych cynku i jego stopów metodami intensywnego odkształcenia plastycznego SPD (z ang. *Severe Plastic Deformation*). Silne umocnienie materiału po SPD jest związane głównie z generacją dużej liczby defektów sieci krystalicznej i rozdrobnieniem ziarna do skali nano. Ponadto SPD można często prowadzić w temperaturze pokojowej, co ogranicza procesy odnowy mikrostruktury.

Powszechnie znaną metodą SPD jest przeciskanie przez równoosiowy kanał kątowy (ECAP z ang. *Equal Channel Angular Pressing*). Znanym jest rozwiązanie, gdzie metodę ECAP wykorzystano do przetworzenia stopu cynku z 3% wag. dodatkiem magnezu [19]. W odniesieniu do materiału wejściowego obserwowano zarówno poprawę wytrzymałości, jak i plastyczności. Po dwóch przeciskaniach materiał uzyskał wytrzymałość na rozciąganie R_m = 220 MPa oraz wydłużenie A = 6,3%. Odkształceniu metodą ECAP poddano także inne dwuskładnikowe stopy cynku z miedzią, srebrem lub manganem [20, 21]. Metodą ECAP rozdrobniono wprawdzie ziarno, jednak nie miało to istotnego wpływu na poprawę wytrzymałości. Znacząco poprawiła się jednak ciągliwość, osiągając superplastyczność w temperaturze pokojowej.

W pracy [22] przedstawiono wyniki osiowo-symetrycznego wyciskania ze zmianą drogi odkształcenia wywołaną cykliczną rotacją matrycy (metoda KoBo) dla czystego cynku. KoBo jest niekonwencjonalną metodą SPD, ponieważ średnica wyciskanych prętów ulega redukcji. Właściwości plastyczne czystego cynku po KoBo poprawiły się, uzyskano wydłużenie A = 35%, jednak, co jest powszechnie znanym zjawiskiem, kosztem wytrzymałości (R_m = 165 MPa).

Kolejną wykorzystaną niekonwencjonalną metodą SPD jest wyciskanie hydrostatyczne (HE z ang. *Hydrostatic Extrusion*). Metodzie tej poddano wyżarzany przez 24 h w temperaturze 300°C, a następnie chłodzony w wodzie wlewek ze stopu cynku z 1% wag. Mg, który został wyciśnięty w czterech etapach bezpośrednio po ujednorodnieniu [23]. Wykorzystując HE odkształcono również stopy cynku z zawartością magnezu 0,3, 1 oraz 1,5% wag. Materiały te wstępnie wyciśnięto na gorąco w temperaturze 250°C, a następnie poddano je jednokrotnemu procesowi HE [24]. W obu pracach przedmiotem badań była struktura i mechanizmy rozdrobnienia ziaren, a nie rozwój właściwości mechanicznych, jakkolwiek duże rozdrobnienie ziarna spowodowało silne umocnienie stopu, dochodząc do wytrzymałości na rozciąganie R_m = 435 MPa przy znacznym wydłużeniu do zerwania A = 35% [23] oraz wytrzymałości na rozciąganie z przedziału 366–433 MPa oraz wydłużenia do zerwania z przedziału 4–28% w zależności od ilości dodatku stopowego Mg [24].

Celem wynalazku jest uzyskanie technologii wytwarzania prętów ze stopu cynku z magnezem o wysokiej wytrzymałości.

Zgodnie z wynalazkiem sposób wytwarzania prętów ze stopu na bazie cynku przeznaczonych zwłaszcza na biodegradowalne implanty medyczne, w którym stop cynku z magnezem o zawartości magnezu 0,3% wag. do 3% wag. wyciska się na gorąco w temperaturze 250°C ± 10°C a następnie prowadzi się wyciskanie hydrostatyczne otrzymanego prefabrykatu, polega na tym, że wyciśnięty na gorąco pręt z niskostopowego cynku z magnezem (prefabrykat) wyciska się hydrostatycznie w temperaturze pokojowej w nie mniej niż dwóch i w nie więcej niż czterech kolejnych etapach wyciskania hydrostatycznego, uzyskując granicę plastyczności powyżej 310 MPa; wytrzymałość na rozciąganie wyższą niż 330 MPa; wydłużenie większe niż 15%, oraz prędkość korozyjną wynoszącą 0,2 mm/rok ± 0,15 mm/rok, przy czym w każdym etapie prefabrykat przeciska się przez matrycę ze stałą prędkością liniową z zakresu od 5 do 15 cm/s, zmniejszając przekrój poprzeczny prefabrykatu, a wytworzony pręt chłodzi się zimną wodą.

Pole przekroju poprzecznego wsadu w pierwszej operacji wyciskania hydrostatycznego zmniejsza się nie więcej niż 6,3 razy (redukcja R < 6,3).

Przed każdym etapem wyciskania hydrostatycznego wsad (prefabrykat) ewentualnie pokrywa się środkiem smarnym zmniejszającym tarcie.

Jako środek smarny zmniejszający tarcie stosuje się korzystnie pastę na bazie dwusiarczku molibdenu i oleju mineralnego.

Po zakończeniu operacji wyciskania hydrostatycznego uzyskany pręt ewentualnie poddaje się obróbce wykańczającej, korzystnie kuciu rotacyjnemu.

Otrzymanym produktem do wytwarzania implantów jest pręt ze stopu na bazie niskostopowego cynku z dodatkiem magnezu o właściwościach mechanicznych i odporności na korozję zoptymalizowanymi przez określony poziom stopowania i modyfikację mikrostruktury w procesie wyciskania na gorąco, a następnie niekonwencjonalnego, intensywnego wyciskania hydrostatycznego na zimno. W rezultacie synergii odpowiedniego stopowania i intensywnego odkształcenia można uzyskać mate-

riał, którego właściwości mechaniczne (granica plastyczności powyżej 310 MPa; wytrzymałość na rozciąganie przekraczająca 330 MPa; wydłużenie do zerwania większe niż 15% oraz prędkość korozyjna mniejsza niż 0,2 mm/rok) spełniają wymagania materiału na stenty kardiologiczne.

Pręt z niskostopowego cynku według wynalazku charakteryzuje się tym, że materiał, z którego jest wykonany ma mikrostrukturę zbudowaną z ziaren drobnoziarnistego cynku (Zn α) w kształcie skręconych wstążek (o średniej wielkości ziarna około 1 μm) w dwufazowej otulinie nanoziaren (ziarna w zakresie 50–200 nm) rozdrobnionej eutektyki składającej się z czystego cynku i fazy międzymetalicznej (Zn α + Mg_2Zn_{11}).

Wynalazek umożliwia wytworzenie z niskostopowego cynku o zawartości magnezu od 0,3 do 3% wag. prętów o wysokich i nie spotykanych wcześniej parametrach wytrzymałościowych przy jednocześnie odpowiedniej dla biodegradowalnych implantów odporności korozyjnej. Zastosowanie na ostatnim etapie wytwarzania pręta z niskostopowego cynku procesu wyciskania hydrostatycznego w temperaturze pokojowej pozwala ograniczyć ilość operacji przy jednoczesnym zachowaniu wysokich stopni odkształcenia plastycznego co skutkuje osiągnięciem dobrego kompromisu pomiędzy wytrzymałością a plastycznością wytworzonego materiału. Jednocześnie, poprawie ulega jednorodność materiału co zwiększa odporność wytworzonego pręta z niskostopowego cynku na wpływ agresywnego środowiska korozyjnego.

Przedmiot wynalazku zostanie bliżej objaśniony na przykładach wykonania w związku z rysunkiem przedstawiającym schemat wyciskania hydrostatycznego.

Poniżej opisano trzy przykłady wytwarzania materiału w postaci pręta na biodegradowalne implanty ze stopu cynku z magnezem według wynalazku.

P r z y k ł a d I

Wytop stopu cynku z magnezem o zawartości Mg 0,5% wag. wykonano w tyglowym piecu oporowym. Proces przeprowadzono w tyglu szamotowym w atmosferze argonu stosując cynk i magnez o czystości 99,99%. Dodatkowo w celu uniknięcia utleniania ciekły stop został pokryty boraksem. Roztopione składniki w momencie odlewania do kokili stalowej miały temperaturę 650°C.

Następnie po stoczeniu cienkiej warstwy wierzchniej odlewu do średnicy 72,25 mm i odcięciu nadlewu, odlew wyciśnięto na gorąco w temperaturze 250°C na średnicę 30 mm ze zmniejszeniem pola powierzchni przekroju R = 5,8, przy prędkości przesuwu stempla równej 0,5 mm/s, przez matrycę, która była również nagrzana do temperatury 250°C.

Z tak przygotowanego pręta wykonano wsad 1 do wyciskania hydrostatycznego w postaci walca o średnicy D1 wynoszącej 30 mm i długości 300 mm, zakończonego z jednej strony stożkiem o kącie wierzchołkowym równym 43°. Następnie wsad 1 pokryto środkiem zmniejszającym tarcie w postaci pasty na bazie dwusiarczku molibdenu i oleju mineralnego. Tak przygotowany wsad 1 umieszczono w komorze roboczej 2 urządzenia wyciskającego 8 umieszczając stożkowy koniec wsadu 1 w stożkowym zagłębieniu matrycy 4. Po wypełnieniu komory roboczej 2 ciekłym medium ciśnieniowym 6 w postaci mieszaniny oleju rzepakowego rozcieńczonego metanolem (10%), komorę zamknięto tłokiem 5. Ruch tłoka 5 w głąb komory 2 wywołuje wzrost ciśnienia ciekłego medium 6, które wypycha wsad 1 przez matrycę 4 tworząc produkt 7 o zmniejszonej średnicy D2. Wsad 1 poddano wieloetapowemu wyciskaniu hydrostatycznemu w temperaturze pokojowej w dwóch kolejno następujących po sobie operacjach. W pierwszej operacji wyciskania hydrostatycznego zastosowano zmniejszenie pola przekroju R = 6,3, a w drugiej (następnej) zmniejszenie pola przekroju R = 5,57. W obu operacjach wyciskania stosowano matrycę 4 o wejściowym kącie wierzchołkowym 2α wynoszącym 45°, przy czym we wszystkich operacjach wyciskania produkt 7 wychodzący z matrycy 4 chłodzono bieżącą zimną wodą, a wsad 1 pokrywano środkiem zmniejszającym tarcie w postaci pasty na bazie dwusiarczku molibdenu i oleju mineralnego przed każdą operacją wyciskania. Po ostatniej operacji wyciskania uzyskano pręt 7 ze stopu cynku o zawartości 0,5% wag. magnezu o średnicy 5 mm co dawało sumaryczne zmniejszenie przekroju R = 35,1. Tak otrzymany materiał odznaczał się granicą plastyczności równą 311 MPa, wytrzymałością na rozciąganie równą 332 MPa oraz wydłużeniem 25,9%, a jego prędkość korozyjna wyznaczona na podstawie testu potencjodynamicznego wynosiła 0,09 mm/rok.

P r z y k ł a d II

Wytop stopu cynku z magnezem o zawartości Mg 1% wag. wykonano w tyglowym piecu oporowym. Proces przeprowadzono w tyglu szamotowym w atmosferze argonu stosując cynk i magnez o czystości 99,99%. Dodatkowo w celu uniknięcia utleniania ciekły stop został pokryty boraksem. Roztopione składniki w momencie odlewania do kokili stalowej miały temperaturę 650°C.

Następnie po stoczeniu cienkiej warstwy wierzchniej odlewu do średnicy 72,25 mm i odcięciu nadlewu, odlew wyciśnięto na gorąco w temperaturze 250°C na średnicę 30 mm ze zmniejszeniem pola powierzchni przekroju R = 5,8, przy prędkości przesuwu stempla równej 0,5 mm/s, przez matrycę, którą również nagrzano do temperatury 250°C.

Z tak przygotowanego pręta wykonano wsad 1 do wyciskania hydrostatycznego w postaci walca o średnicy D1 wynoszącym 30 mm i długości 300 mm, zakończono z jednej strony stożkiem o kącie wierzchołkowym równym 43°. Następnie wsad 1 pokryto środkiem zmniejszającym tarcie w postaci pasty na bazie dwusiarczku molibdenu i oleju mineralnego. Tak przygotowany wsad 1 umieszczono w komorze roboczej 2 urządzenia wyciskającego 8 umieszczając stożkowy koniec wsadu 1 w stożkowym zagłębieniu matrycy 4. Po wypełnieniu komory roboczej 2 ciekłym medium ciśnieniowym 6 w postaci mieszaniny oleju rzepakowego rozcieńczonego metanolem (10%), komorę zamknięto tłokiem 5. Ruch tłoka w głąb komory 2 wywołuje wzrost ciśnienia ciekłego medium 6, które wypycha wsad 1 przez matrycę 4 tworząc produkt 7 o zmniejszonej średnicy D2. Wsad 1 poddano wieloetapowemu wyciskaniu hydrostatycznemu w temperaturze pokojowej w czterech kolejno następujących po sobie operacjach. W pierwszej operacji wyciskania hydrostatycznego zastosowano zmniejszenie pola przekroju R = 2,74, w drugiej zmniejszenie pola przekroju R = 2,67, w trzeciej zmniejszenie pola przekroju R = 2,14, a w czwartej zmniejszenie pola przekroju R = 2,24. We wszystkich operacjach wyciskania stosowano matrycę 4 o wejściowym kącie wierzchołkowym 2α wynoszącym 45°, przy czym we wszystkich operacjach wyciskania produkt 7 wychodzący z matrycy 4 chłodzono bieżącą zimna wodą, a wsad 1 pokrywano środkiem zmniejszającym tarcie w postaci pasty na bazie dwusiarczku molibdenu i oleju mineralnego przed każdą operacją wyciskania. Po ostatniej operacji wyciskania uzyskano pręt 7 ze stopu cynku o zawartości 1% wag. magnezu o średnicy 5 mm co dawało sumaryczne zmniejszenie przekroju R = 34,49. Tak otrzymany materiał odznaczał się granicą plastyczności równą 367 MPa, wytrzymałością na rozciąganie równą 478 MPa oraz wydłużeniem 24,9%, a jego prędkość korozyjna wyznaczona na podstawie testu potencjodynamicznego wynosiła 0,1 mm/rok.

P r z y k ł a d III

Wytop stopu cynku z magnezem o zawartości Mg 1,5% wag. wykonano w tyglowym piecu oporowym. Proces przeprowadzono w tyglu szamotowym w atmosferze argonu stosując cynk i magnez o czystości 99,99%. Dodatkowo w celu uniknięcia utleniania ciekły stop został pokryty boraksem. Roztopione składniki w momencie odlewania do kokili stalowej miały temperaturę 650°C.

Następnie po stoczeniu cienkiej warstwy wierzchniej odlewu do średnicy 72,25 mm i odcięciu nadlewu, materiał ten wyciśnięto na gorąco w temperaturze 250°C na średnicę 30 mm ze zmniejszeniem pola powierzchni przekroju R = 5,8, przy prędkości przesuwu stempla równej 0,5 mm/s, przez matrycę, którą również nagrzano do temperatury 250°C.

Z tak przygotowanego pręta wykonano wsad 1 do wyciskania hydrostatycznego w postaci walca o średnicy D1 wynoszącej 30 mm i długości 300 mm, zakończono z jednej strony stożkiem o kącie wierzchołkowym równym 43°. Następnie wsad 1 pokryto środkiem zmniejszającym tarcie w postaci pasty na bazie dwusiarczku molibdenu i oleju mineralnego. Tak przygotowany wsad 1 umieszczono w komorze roboczej 2 urządzenia wyciskającego 8 umieszczając stożkowy koniec wsadu 1 w stożkowym zagłębieniu matrycy 4. Po wypełnieniu komory roboczej 2 ciekłym medium ciśnieniowym 6 w postaci mieszaniny oleju rzepakowego rozcieńczonego metanolem (10%), komorę zamknięto tłokiem 5. Ruch tłoka 5 w głąb komory 2 wywołuje wzrost ciśnienia ciekłego medium 6, które wypycha wsad 1 przez matrycę 4 tworząc produkt 7 o zmniejszonej średnicy D2. Wsad 1 poddano wieloetapowemu wyciskaniu hydrostatycznemu w temperaturze pokojowej w czterech kolejno następujących po sobie operacjach. W pierwszej operacji wyciskania hydrostatycznego zastosowano zmniejszenie pola przekroju R = 2,76, w drugiej zmniejszenie pola przekroju R = 2,68, w trzeciej zmniejszenie pola przekroju R = 2,12, a w czwartej zmniejszenie pola przekroju R = 2,24. We wszystkich operacjach wyciskania stosowano matrycę 4 o wejściowym kącie wierzchołkowym 2α wynoszącym 45°, przy czym we wszystkich operacjach wyciskania produkt 7 wychodzący z matrycy 4 chłodzono bieżącą zimną wodą, a wsad 1 pokrywano środkiem zmniejszającym tarcie w postaci pasty na bazie dwusiarczku molibdenu i oleju mineralnego przed każdą operacją wyciskania. Po ostatniej operacji wyciskania uzyskano pręt 7 ze stopu cynku o zawartości 1,5% wag. magnezu o średnicy 5 mm co dawało sumaryczne zmniejszenie przekroju R = 35,1. Tak otrzymany materiał odznaczał się granicą plastyczności równą 354 MPa, wytrzymałością na rozciąganie równą 467 MPa oraz wydłużeniem 38,3%, a jego prędkość korozyjna wyznaczona na podstawie testu potencjodynamicznego wynosiła 0,06 mm/rok.

Literatura

[1] H. Li, Y. Zheng, L. Qin "Progress of biodegradable metals" Prog. Nat. Sci. Mater. Int., vol. 24, no. 5, pp. 414–422, 2014.

[2] E. Mostaed, M. Sikora-Jasinska, J. W. Drelich, M. Vedani "Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications" Acta Biomater., vol. 71, pp. 1–23, 2018.

[3] P. K. Bowen, J. Drelich, J. Goldman "Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents" Adv. Mater., vol. 25, no. 18, 2013.

[4] P. K. Bowen, E. R. Shearier, S. Zhao, R. J. Guilloty, F. Zhao, J. Goldman, J. W. Drelich "Biodegradable Metals for Cardiovascular Stents: From Clinical Concerns to Recent Zn-Alloys" Adv. Healthc. Mater., vol. 5, no. 10, pp. 1121–1140, 2016.

[5] E. Mostaed, M. Sikora-Jasinska, A. Mostaed, S. Loffredo, A. G. Demir, B. Previtali, D. Mantovani, R. Beanland, M. Vedani "Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation" J. Mech. Behav. Biomed. Mater., vol. 60, pp. 581–602, 2016.

[6] G. Katarivas Levy, J. Goldman, E. Aghion "The Prospects of Zinc as a Structural Material for Biodegradable Implants–A Review Paper" Metals (Basel)., vol. 7, no. 10, pp. 402, 2017.

[7] P. K. Bowen, R. J. Guillory II, E. R. Shearier, J. Seitz, J. Drelich, M. Bocks, F. Zhao, J. Goldman "Metallic zinc exhibits optimal biocompatibility for bioabsorbable endovascular stents" Mater. Sci. Eng. C, vol. 56, pp. 467–472, 2015.

[8] X. Liu, J. Sun, K. Qiu, Y. Yang, Z. Pu, L. Li, Y. Zheng "Effects of alloying elements (Ca and Sr) on microstructure, mechanical property and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn-1.5Mg alloy" J. Alloys Compd., vol. 664, pp. 444–452, 2016.

[9] H. F. Li, X. H. Xie, Y. F. Zheng, Y. Cong, F. Y. Zhou, K. J. Qiu, X. Wang, S. H. Chen, L. Huang, L. Tian, L. Qin "Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr" Sci. Rep., vol. 5, pp. 10719, 2015.

[10] X. Liu, J. Sun, F. Zhou, Y. Yang, R. Chang, K. Qiu, Z. Pu, L. Li, Y. Zheng "Micro-alloying with Mn in Zn-Mg alloy for future biodegradable metals application" Mater. Des., vol. 94, pp. 95–104, 2016.

[11] J. Kubásek, D. Vojtěch, E. Jablonská, I. Pospíšilová, J. Lipov, T. Ruml "Structure, mechanical characteristics and in vitro degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn-Mg alloys" Mater. Sci. Eng. C, vol. 58, pp. 24–35, 2016.

[12] S. Zhao, C. T. Mc Namara, P. K. Bowen, N. Verhun, J. P. Braykovich, J. Goldman, J. W. Drelich "Structural Characteristics and In Vitro Biodegradation of a Novel Zn-Li Alloy Prepared by Induction Melting and Hot Rolling" Metall. Mater. Trans. A, vol. 48, no. 3, pp. 1204–1215, 2017.

[13] C. Shen, X. Liu, B. Fan, P. Lan, F. Zhou, X. Li, H. Wang, X. Xiao, L. Li, S. Zhao, Z. Guo, Z. Pu, Y. Zheng "Mechanical properties, in vitro degradation behawior, hemocompatibility and cytotoxicity evaluation of Zn-1.2Mg alloy for biodegradable implants" RSC Adv., vol. 6, pp. 86410–86419, 2016.

[14] H. Gong, K. Wang, R. Strich, J. G. Zhou, "In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn-Mg alloy" J. Biomed. Mater. Res. – Part B Appl. Biomater., vol. 103, no. 8, pp. 1632–1640, 2015.

[15] H. Li, H. Yang, Y. Zheng, F. Zhou, K. Qiu, X. Wang "Design and characterizations of novel biodegradable ternary Zn-based alloys with IIA nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr" Mater. Des., vol. 83, pp. 95–102, 2015.

[16] J. Niu, Z. Tang, H. Huang, J. Pei, H. Zhang, G. Yuan, W. Ding "Research on a Zn-Cu alloy as a biodegradable material for potential vascular stents application" Mater. Sci. Eng. C, vol. 69, pp. 407–413, 2016.

[17] Z. Tang, J. Niu, H. Huang, H. Zhang, J. Pei, J. Ou, G. Yuan "Potential biodegradable Zn-Cu binary alloys developed for cardiovascular implant applications" J. Mech. Behav. Biomed. Mater., vol. 72, pp. 182–191, 2017.

[18] M. Sikora-Jasinska, E. Mostaed, A. Mostaed, R. Beanland, M. Vedani, "Fabrication, mechanical properties and in vitro degradation behaviour of newly developed Zn-Ag alloys for degradable implant applications" Mater. Sci. Eng. C, vol. 77, pp. 1170–1181, 2017.

[19] M. S. Dambatta, S. Izman, D. Kurniawan, H. Hermawan, "Processing of Zn-3Mg alloy by equal channel angular pressing for biodegradable metal implants" J. King Saud Univ. – Sci., vol. 29, no. 4, pp. 455–461, 2017.

[20] W. Bednarczyk, J. Kawałko, M. Wątroba, P. Bała, "Achieving room temperature superplasticity in the Zn-0.5Cu alloy processed via equal channel angular pressing" Mater. Sci. Eng. A vol. 723, pp. 126–133, 2018.

[21] W. Bednarczyk, M. Wątroba, J. Kawałko, P. Bała, "Can zinc alloys be strengthened by grain refinement? A critical evaluation of the processing of low-alloyed binary zinc alloys using ECAP" Mater. Sci. Eng. A vol. 748, pp. 357–366, 2019.

[22] K. Pieła, M. Wróbel, K. Sztwiertnia, M. Jaskowski, J. Kawałko, M. Bieda, M. Kiper, A. Jarzębska "Zinc subjected to plastic deformation by complex loading and conventional extrusion: Comparison of the microstructure and mechanical properties" Mater. Des., vol. 117, pp. 111–120, 2017.

[23] A. Jarzębska, M. Bieda, J. Kawałko, Ł. Rogal, P. Koprowski, K. Sztwiertnia, W. Pachla, M. Kulczyk "A new approach to plastic deformation of biodegradable zinc alloy with magnesium and its effect on microstructure and mechanical properties" Mater. Lett., vol. 211, 2018.

[24] A. Jarzębska, M. Bieda, J. Kawałko, P. Koprowski, Ł. Rogal, R. Chulist, B. Kania, K. Sztwiertnia, W. Pachla, M. Kulczyk "Synergistic effect of Mg addition and hydrostatic extrusion on microstructure and texture of biodegradable low-alloyed zinc" IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. vol. 375, 012008, 2018.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania prętów ze stopu na bazie cynku przeznaczonych zwłaszcza na biodegradowalne implanty medyczne, w którym stop cynku z magnezem o zawartości magnezu od 0,3 do 3% wag. wyciska się na gorąco w temperaturze 250°C a następnie prowadzi się wyciskanie hydrostatyczne otrzymanego prefabrykatu, **znamienny tym**, że wyciśnięty na gorąco pręt z niskostopowego cynku z magnezem (prefabrykat) (1) wyciska się hydrostatycznie w temperaturze pokojowej w nie mniej niż dwóch i w nie więcej niż czterech kolejnych etapach wyciskania hydrostatycznego, uzyskując granicę plastyczności powyżej 310 MPa; wytrzymałość na rozciąganie wyższą niż 330 MPa; wydłużenie większe niż 15% oraz prędkość korozyjną wynoszącą 0,2 mm/rok ± 0,15 mm/rok, przy czym w każdym etapie prefabrykat jako wsad (1) przeciska się przez matrycę (4) ze stałą prędkością liniową z zakresu od 5 do 15 cm/s, zmniejszając przekrój poprzeczny wsadu (1), a wytworzony pręt (7) chłodzi się zimną wodą.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed każdym etapem wyciskania hydrostatycznego wsad (1) pokrywa się środkiem smarnym zmniejszającym tarcie.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wsad (1) w procesie wyciskania hydrostatycznego pokrywa się pastą na bazie dwusiarczku molibdenu i oleju mineralnego.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wsad w procesie wyciskania hydrostatycznego pokrywa się pastą na bazie dwusiarczku molibdenu i oleju mineralnego.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pole przekroju poprzecznego wsadu w pierwszej operacji wyciskania hydrostatycznego zmniejsza się nie więcej niż 6,3 razy.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po zakończeniu operacji wyciskania hydrostatycznego uzyskany pręt ewentualnie poddaje się obróbce wykańczającej, korzystnie kuciu rotacyjnemu.

Rysunek

