



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C22C 32/0047 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022119904, 20.07.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.07.2022

Дата регистрации:  
28.04.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.07.2022

(45) Опубликовано: 28.04.2023 Бюл. № 13

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.  
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Токтаревой  
Т.М.

(72) Автор(ы):

Озеров Максим Сергеевич (RU),  
Соколовский Виталий Сергеевич (RU),  
Степанов Никита Дмитриевич (RU),  
Жеребцов Сергей Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Белгородский государственный  
национальный исследовательский  
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: Rajeshwar R.R. et al., Cross-kink  
unpinning controls the medium- to high-  
temperature strength of body-centered cubic  
NbTiZr medium-entropy alloy. Scripta Materialia,  
2022, vol. 209, 01.03.2022. CN 111575572 B,  
18.05.2021. RU 2365467 C2, 27.08.2009. CN  
109252199 A, 22.01.2019. RU 2631066 C1,  
18.09.2017. CN 101696480 A, 21.04.2010.

(54) Низкомодульный металломатричный композит на основе среднеэнтропийного сплава

(57) Реферат:

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к композиционным материалам с металлической среднеэнтропийной матрицей, упрочненным соединениями диборида титана, и может быть использован в производстве имплантов для применения в травматологии, имплантологии и ортопедии. Металломатричный композит  $TiNbZr/TiB_2$  содержит в качестве матрицы сплав на основе среднеэнтропийного сплава  $TiNbZr$  с содержанием титана 33,3 ат.%, ниобия 33,3 ат.% и циркония 33,3 ат.% и в качестве

армирующих частиц – частицы  $TiB_2$  со средним размером частиц 4 мкм в количестве от 2 до 4,5 мас.%. Металломатричный композит получен путем вакуумно-дугового переплава в среде аргона компонентов матричного сплава титана, ниобия и циркония и армирующего порошка  $TiB_2$ . Обеспечиваются высокие показатели предела текучести 905-1010 МПа и пластичности 10-50% при комнатной температуре в зависимости от содержания армирующего компонента  $TiB_2$ . 2 ил., 1 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C22C 32/0047* (2022.08)

(21)(22) Application: **2022119904, 20.07.2022**

(24) Effective date for property rights:  
**20.07.2022**

Registration date:  
**28.04.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **20.07.2022**

(45) Date of publication: **28.04.2023** Bull. № 13

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul.  
Pobedy, 85, NIU "BelGU", OIS, Toktarevoj T.M.**

(72) Inventor(s):

**Ozerov Maksim Sergeevich (RU),  
Sokolovskij Vitalij Sergeevich (RU),  
Stepanov Nikita Dmitrievich (RU),  
Zherebtsov Sergej Valerevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj  
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU  
"BelGU") (RU)**

(54) **LOW-MODULUS METAL-MATRIX COMPOSITE BASED ON MEDIUM ENTROPY ALLOY**

(57) Abstract:

FIELD: medical tools.

SUBSTANCE: composite materials with a metal medium entropy matrix, reinforced with titanium diboride compounds, used in the manufacture of implants for traumatology, implantology and orthopedics. Metal-matrix composite TiNbZr/TiB<sub>2</sub> contains as a matrix an alloy based on a medium entropy alloy TiNbZr with a titanium content of 33.3 at.%, niobium 33.3 at.% and zirconium 33.3 at.% and TiB<sub>2</sub> particles as reinforcing ones with an average particle

size of 4 μm in an amount of 2 to 4.5 wt.%. The metal-matrix composite was obtained by vacuum-arc remelting in argon of the components of the titanium, niobium, and zirconium matrix alloy and the TiB<sub>2</sub> reinforcing powder.

EFFECT: provision of high yield strength 905-1010 MPa and ductility 10-50% at room temperature, depending on the content of the reinforcing component TiB<sub>2</sub>.

1 cl, 2 dwg, 1 tbl, 2 ex

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к получению композиционного материала с металлической среднеэнтропийной матрицей, упрочненной диборидом титана. Данное изобретение может быть использовано в производстве имплантов для применения в травматологии, имплантологии и ортопедии.

5 Бета титановые сплавы обладают низким модулем упругости, высокой удельной прочностью, отличной коррозионной стойкостью и биосовместимостью, что определяет их широкое использование в имплантологии, травматологии и ортопедии [Lai-Chang Zhang and Liang-Yu Chen. A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. Adv. Eng. Mater. 2019, 21, 1801215]. Среднеэнтропийный эквиатомный сплав системы Ti-Nb-Zr [O.N. Senkov, S. Rao, K.J. Chaput, C. Woodward. Compositional effect on microstructure and properties of NbTiZr-based complex concentrated alloys. Acta Materialia 10 2018, 151, 201-215], состоящий из наиболее биосовместимых элементов, за счет комбинации высоких прочностных и пластических свойств является очень перспективным материалом для применения в ортопедической хирургии в виде костных имплантов [Sertan Ozan, Jixing Lin, Yuncang Li, Rasim Ipek, Cuie Wen. Development of Ti-Nb-Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices. Acta Biomaterialia 2015, 20, 176-187]. Сплав TiNbZr имеет существенно более низкий модуль Юнга (48-64 ГПа) по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V (110 ГПа), нержавеющей сталью 316L (200 ГПа) и сплавами Co - Cr (210-232 ГПа) и близок к модулю упругости костной 15 ткани (~ 27 ГПа) [Rho JY, Tsui TY, Pharr GM. Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation. Biomaterials 1997, 18, 1325-30], что является важным фактором для его использования в качестве материала для имплантов [Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - a review. Prog Mater Sci 2009, 54, 397-425]. Кроме того, наличие Zr тормозит образование фосфатов на поверхности материала, которые оказывают негативное влияние на взаимодействие имплантата с костной тканью [Hanawa T, Hiromoto S, Asami K, Okuno O, Asaoka K. Surface oxide films on titanium alloys regenerated in Hanks' solution. Mater Trans 2002, 43, 3000-4]. Многочисленные исследования также подтверждают практически идеальную биосовместимость сплавов системы Nb-Ti-Zr [Oleg Mishchenko, 20 Oleksandr Ovchynnykov, Oleksii Kapustian and Maksym Pogorielov. New Zr-Ti-Nb Alloy for Medical Application: Development, Chemical and Mechanical Properties, and Biocompatibility. Materials 2020, 13, 1306]. Однако применение данных сплавов часто ограничивается другими их характеристиками: относительно низкой прочностью, твердостью и износостойкостью.

35 На данный момент известно несколько вариаций средне- и высокоэнтропийных сплавов, наиболее близких по химическому составу к заявленному композиту.

Известен высокоэнтропийный сплав Al<sub>5</sub>Nb<sub>24</sub>Ti<sub>40</sub>V<sub>5</sub>Zr<sub>26</sub> (S. Zherebtsov, N. Yurchenko, E. Panina, M. Tikhonovsky, N. Stepanov. Gum-like mechanical behavior of a partially ordered Al<sub>5</sub>Nb<sub>24</sub>Ti<sub>40</sub>V<sub>5</sub>Zr<sub>26</sub> high entropy alloy, Intermetallics 116 (2020) 106652). Данный сплав 40 содержит 5 ат. % алюминия, 24 ат. % ниобия, 40 ат. % титана, 5 ат. % ванадия и 26 ат. % циркония. Основным недостатком данного сплава является недостаточно высокий удельный предел текучести при комнатной температуре, равный 760 МПа.

Известен среднеэнтропийный сплав TiNbZr (Jingyu Pang, Hongwei Zhang, Long Zhang, Zhengwang Zhu, Huameng Fu, Hong Li, Aimin Wang, Zhengkun Li, Haifeng Zhang. Simultaneous 45 enhancement of strength and ductility of body-centered cubic TiZrNb multi-principal element alloys via boron-doping, Journal of Materials Science & Technology Volume 78, 10 July 2021, Pages 74-80). Данный сплав содержит титан, ниобий и цирконий в эквиатомных пропорциях, то есть в атомном соотношении элементов 1:1:1. Основным недостатком

данного сплава является недостаточно высокий удельный предел текучести при комнатной температуре, равный 600 МПа.

За прототип был выбран среднеэнтропийный сплав TiNbZr (Rajeshwar R.Eleti, Nikita Stepanov, Nikita Yurchenko, Sergey Zherebtsov, Francesco Maresca. Cross-kink unpinning controls the medium- to high-temperature strength of body-centered cubic NbTiZr medium-entropy alloy. Scripta Materialia, Volume 209, 1 March 2022, 114367). Сплав содержит 33,3 ат. % титана, 33,3 ат. % ниобия и 33,3 ат. % циркония. Основным недостатком данного сплава является недостаточно высокий удельный предел текучести при комнатной температуре, равный 690 МПа.

#### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей изобретения является получение металлматричного композита на основе среднеэнтропийного сплава TiNbZr, упрочненного частицами диборида титана (TiB<sub>2</sub>), с высокими показателями прочности и пластичности при комнатной температуре, позволяющими изготавливать импланты для применения в ортопедии и травматологии.

Технический результат изобретения заключается в получении композита TiNbZr/TiB<sub>2</sub> с высокими показателями предела текучести 905-1010 МПа и пластичностью 10-50 % при комнатной температуре в зависимости от содержания армирующего компонента TiB<sub>2</sub> в интервале 2-4,5 вес. %.

Задача изобретения решается предложенным металлматричным композитом TiNbZr/TiB<sub>2</sub>, полученным путем вакуумно-дугового переплава и содержащим химические элементы в следующем процентном отношении: 33,3 ат. % титана, 33,3 ат. % ниобия, 33,3 ат. % циркония с добавлением от 2 до 4,5 вес.% TiB<sub>2</sub> со средним размером частиц 4 мкм.

Новизна и изобретательский уровень предложенного композита заключается в его химическом составе, который не имеет аналогов. Пластичная матрица с низким модулем упругости на основе сплава TiNbZr обеспечивает высокий баланс свойств, подходящих для применения в производстве имплантов, используемых в ортопедии. Неожиданно было установлено, что введение в состав матрицы от 2 до 4,5 вес. % высокотвердого армирующего компонента TiB<sub>2</sub> со средним размером частиц 4 мкм значительно повышает прочностные свойства композита.

Чистота элементов, используемых при получении заявленного композита TiNbZr/TiB<sub>2</sub>, приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Чистота элементов, используемых при получении заявленного композита TiNbZr/TiB<sub>2</sub>.

Химический элемент/соединение	Чистота, %
Nb	99,99
Ti	99,95
Zr	99,95
TiB <sub>2</sub>	99,999

Изобретение иллюстрируется следующими материалами:

Фиг. 1 – Изображение микроструктуры композита TiNbZr/TiB<sub>2</sub>, (а) – сканирующая электронная микроскопия, (б) EBSD анализ (ОПФ карта).

Фиг. 2 – Кривые напряжение-деформация, полученные при испытаниях на одноосное сжатие при комнатной температуре образцов исходного сплава TiNbZr и заявленного

композита TiNbZr/TiB<sub>2</sub>.

### ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В качестве исходных материалов использовали высокочистые элементы ниобия, титана, циркония, взятые в следующем соотношении (ат. %): 33,3 титана, 33,3 ниобия, 33,3 циркония, и порошок диборида титана со средним размером частиц 4 мкм в количестве от 2 до 4,5 вес.%. Для получения литого металломатричного композита TiNbZr/TiB<sub>2</sub> проводят процесс вакуумно-дугового переплава с использованием установки Buehler Arc Melter 200 в среде чистого аргона при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут.

Исследования микроструктуры сплавов проводили с использованием растрового (сканирующего) электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG (Фиг.1). Как видно на фигуре 1, композит имеет ОЦК структуру с однородно распределенными боридами.

Механические испытания на сжатие образцов полученных композитов проводили с использованием напольной сервогидравлической испытательной машины Instron 5882 при комнатной температуре (Фиг.2).

Возможность осуществления изобретения поясняется примерами процесса получения композитов с высоким балансом значений прочности и пластичности.

#### Пример 1.

Для получения металломатричного композита используют чистые элементы в следующем процентном отношении, ат. %: ниобий 33,3, титан 33,3, цирконий 33,3 и порошок диборида титана со средним размером частиц 4 мкм в количестве 2 вес.%. Далее проводят процесс вакуумно-дугового переплава на установке Buehler Arc Melter 200 в среде чистого аргона при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут.

Полученные слитки переплавляют 5 раз для получения однородного распределения химических элементов по объему заготовки. В итоге получают слитки массой 50 г, пор или каких-либо других дефектов в структуре слитков обнаружено не было.

Значение предела текучести составляет 905 МПа, пластичность более 50 %.

#### Пример 2.

Для получения металломатричного композита используют чистые элементы в следующем процентном отношении, ат. %: ниобий 33,3, титан 33,3, цирконий 33,3 и 4,5 % вес. диборида титана (TiB<sub>2</sub>). Далее проводят процесс вакуумно-дугового переплава на установке Buehler Arc Melter 200 в среде чистого аргона при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут. Полученные слитки переплавляют 5 раз для получения однородного распределения химических элементов по объему заготовки. В итоге получают слитки массой 50 г, пор или каких-либо других дефектов в структуре слитков обнаружено не было.

Значение предела текучести составляет 1010 МПа, пластичность 10 %.

Таким образом, задача повышения прочностных характеристик и пластичности среднеэнтропийного сплава системы Ti-Nb-Zr, решена, что позволит значительно расширить область применения этого материала в ортопедии и имплантологии.

### (57) Формула изобретения

Металломатричный композит TiNbZr/TiB<sub>2</sub>, содержащий в качестве матрицы сплав на основе среднеэнтропийного сплава TiNbZr с содержанием титана 33,3 ат.%, ниобия 33,3 ат.% и циркония 33,3 ат.%, и в качестве армирующих частиц – частицы TiB<sub>2</sub> со средним размером частиц 4 мкм в количестве от 2 до 4,5 мас.%, при этом металломатричный композит получен путем вакуумно-дугового переплава в среде

аргона компонентов матричного сплава титана, ниобия и циркония и армирующего порошка  $TiB_2$ .

5

10

15

20

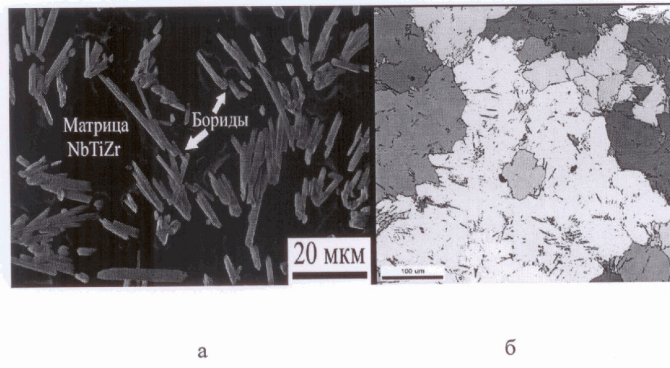
25

30

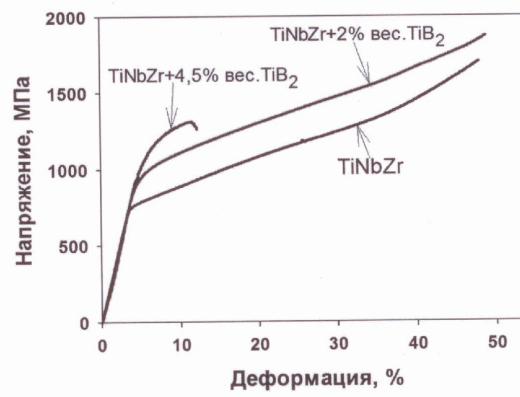
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2