



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22C 1/1047 (2023.08); C22C 30/00 (2023.08); C22F 1/183 (2023.08); C22F 1/186 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023126988, 20.10.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.10.2023Дата регистрации:  
06.02.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.10.2023

(45) Опубликовано: 06.02.2024 Бюл. № 4

Адрес для переписки:

308015, г.Белгород, ул. Победы, 85, НИУ  
"БелГУ", Токтарева Татьяна Михайловна

(72) Автор(ы):

Озеров Максим Сергеевич (RU),  
Соколовский Виталий Сергеевич (RU),  
Астахов Илья Иванович (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

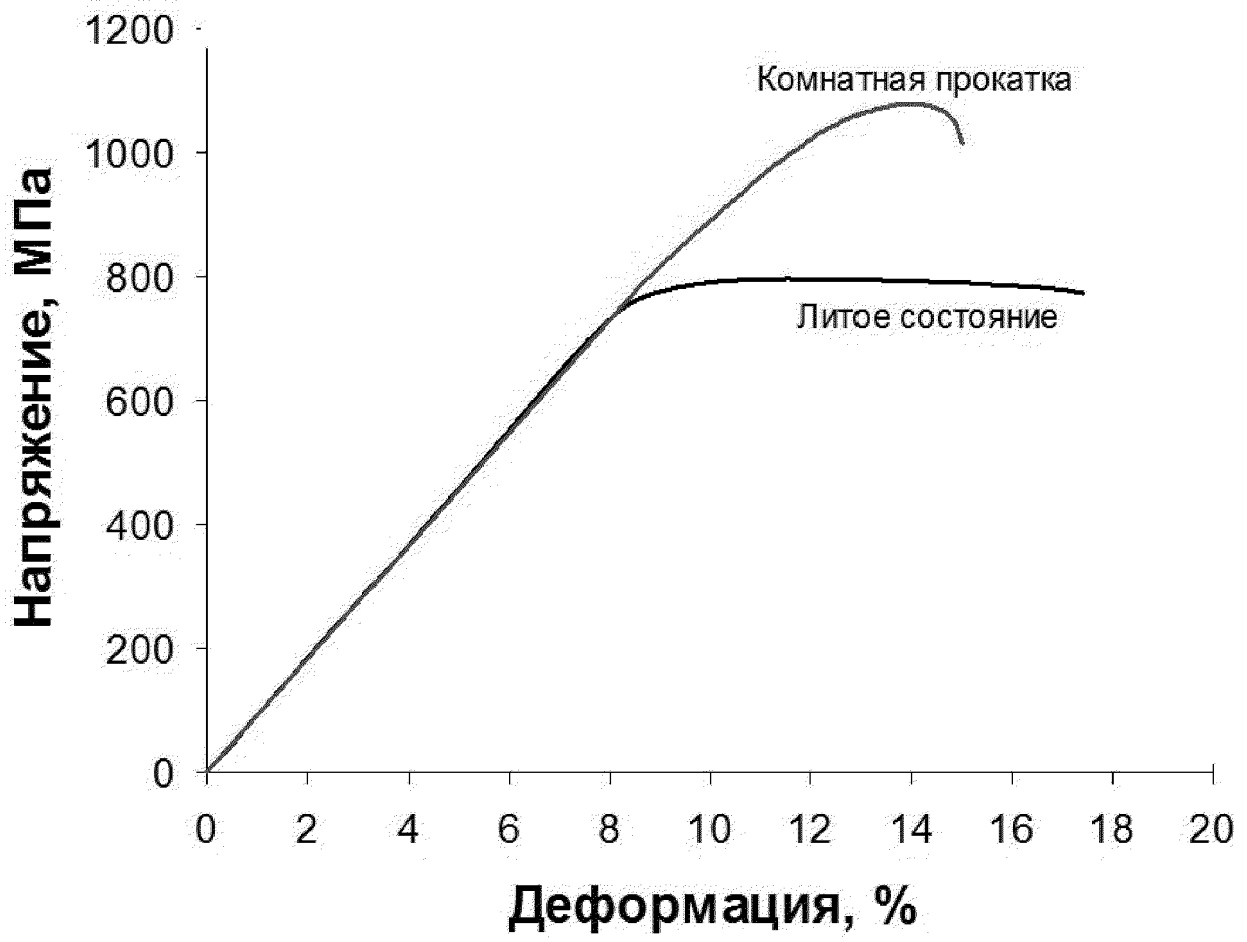
о поиске: OZEROV M. et al. Microstructure  
and Tensile Properties of TiNbZr Alloy-based  
Metall-matrix Composites, Reinforced with  
Borides. AIP Conference Proceeding, 2899,  
13.09.2023, 020109-1-020109-5. RU 2795128 C1,  
28.04.2023. RU 2365467 C2, 27.08.2009. CN  
111575572 B, 18.05.2021. US 2020283874 A1,  
10.09.2020. CN 115725887 A, 03.03.2023.

(54) Способ получения упрочненного металломатричного композита на основе среднеэнтропийного сплава

(57) Реферат:

Способ получения упрочненного металломатричного композита на основе среднеэнтропийного сплава относится к области порошковой металлургии, в частности к получению композиционных материалов с металлической среднеэнтропийной матрицей, упрочненных соединениями диборида титана. Данное изобретение может быть использовано в производстве имплантов для применения в травматологии, имплантологии и ортопедии. Способ включает получение металломатричного композита TiNbZr/TiB<sub>2</sub> путем вакуумно-дугового

переплава при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут высокочистых титана, циркония и алюминия, взятых в следующем процентном отношении: 33,4 ат.% титана, 33,3 ат.% ниобия, 33,3 ат.% циркония и с добавлением далее 0,7 вес.% TiB<sub>2</sub> от общего веса матричного сплава TiNbZr. Далее осуществляют листовую прокатку полученного металломатричного композита TiNbZr/TiB<sub>2</sub> при комнатной температуре до общей степени деформации 80% с обжатием за проход ~200 мкм, равным степени деформации 8%. 1 ил., 1 табл.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C22C 1/1047 (2023.08); C22C 30/00 (2023.08); C22F 1/183 (2023.08); C22F 1/186 (2023.08)

(21)(22) Application: 2023126988, 20.10.2023

(24) Effective date for property rights:  
20.10.2023Registration date:  
06.02.2024

Priority:

(22) Date of filing: 20.10.2023

(45) Date of publication: 06.02.2024 Bull. № 4

Mail address:

308015, g. Belgorod, ul. Pobedy, 85, NIU "BelGU",  
Toktareva Tatyana Mikhailovna

(72) Inventor(s):

Ozerov Maksim Sergeevich (RU),  
Sokolovskii Vitalii Sergeevich (RU),  
Astakhov Iliia Ivanovich (RU),  
Stepanov Nikita Dmitrievich (RU),  
Zherebtsov Sergei Valerevich (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniia "Belgorodskii gosudarstvennyi  
natsionalnyi issledovatel'skii universitet" (NIU  
"BelGU") (RU)

## (54) METHOD FOR PRODUCING STRENGTHENED METAL MATRIX COMPOSITE BASED ON MEDIUM-ENTROPY ALLOY

(57) Abstract:

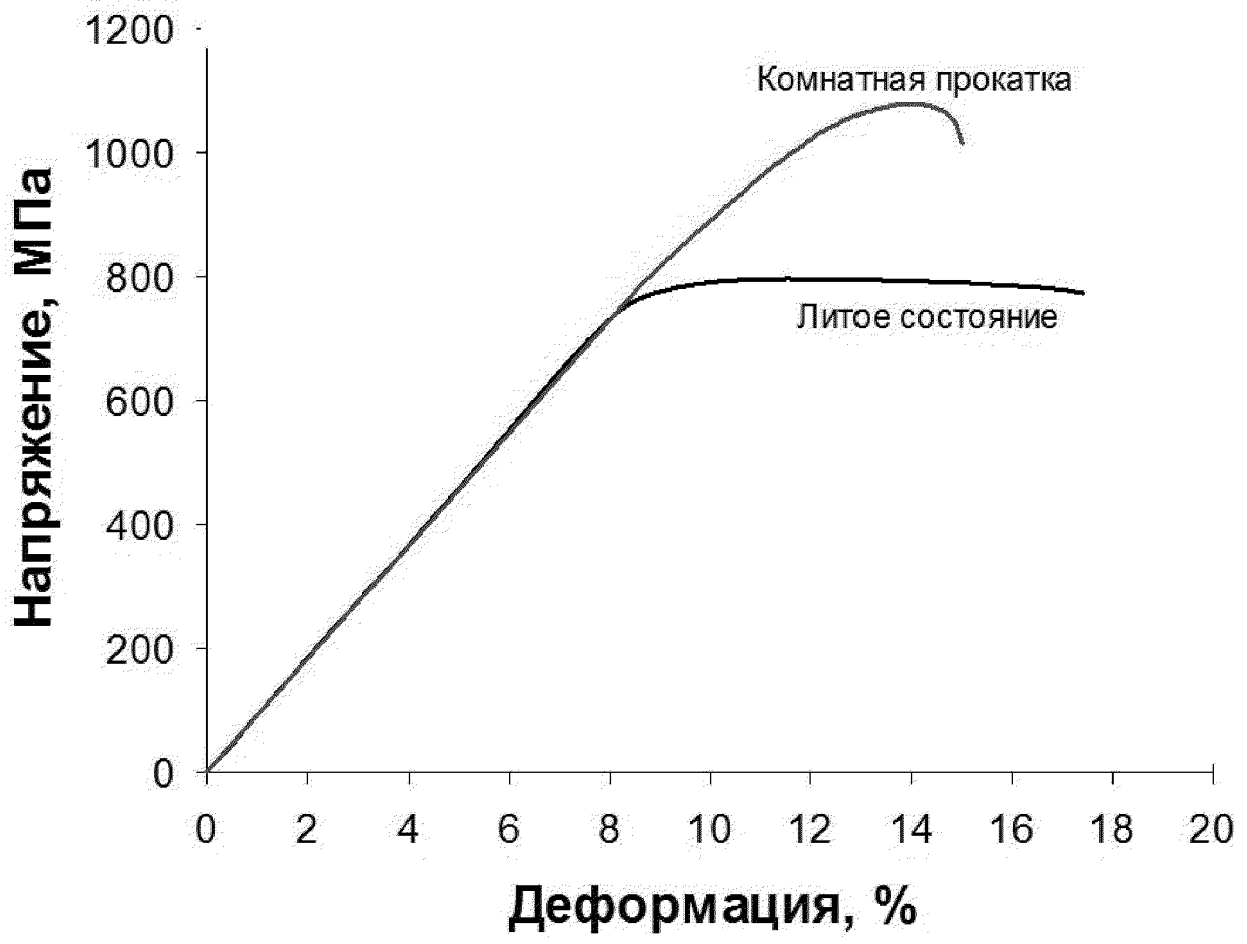
FIELD: powder metallurgy.

SUBSTANCE: method for producing a strengthened metal matrix composite based on a medium-entropy alloy relates to the field of powder metallurgy, in particular to the production of composite materials with a metal medium-entropy matrix, strengthened with titanium diboride compounds. The method involves producing a TiNbZr/TiB<sub>2</sub> metal matrix composite by vacuum-arc remelting at an operating temperature of 3500°C for 60 minutes of high-purity titanium, zirconium and aluminium, taken in the following

percentages: 33.4 at.% titanium, 33.3 at.% niobium, 33.3 at.% zirconium and further adding 0.7 wt.% TiB<sub>2</sub> from the total weight of the TiNbZr matrix alloy. Next, sheet rolling of the resulting TiNbZr/TiB<sub>2</sub> metal matrix composite is carried out at room temperature to a total degree of deformation of 80% with compression per pass ~ 200 μm, equal to the degree of 8% deformation.

EFFECT: production of implants for use in traumatology, implantology and orthopaedics.

1 cl, 1 dwg, 1 tbl



Фиг. 1

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к получению композиционных материалов с металлической среднеэнтропийной матрицей, упрочненных соединениями диборида титана. Данное изобретение может быть использовано в производстве имплантов для применения в травматологии, имплантологии и ортопедии.

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* 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 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, 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. Существенное улучшение прочностных характеристик может обеспечиваться путем создания металломатричных композитов с керамическими армирующими компонентами, в частности боридными частицами. Наилучшим выбором для сплавов на основе титана представляется использование в качестве упрочнителя частиц диборида титана (TiB<sub>2</sub>), которые хорошо сопрягаются с титановой матрицей без формирования переходной области и имеют близкий коэффициент термического расширения. Таким образом, вопрос повышения прочностных характеристик, твердости и износостойкости бета титановых сплавов системы Ti-Nb-Zr при сохранении или снижении модуля упругости является актуальным, поскольку это позволит значительно расширить область применения этих материалов в ортопедии и имплантологии.

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

Al5Nb24Ti40V5Zr26 high entropy alloy, Intermetallics 116 (2020) 106652). Данный сплав содержит 5 ат. % алюминия, 24 ат. % ниобия, 40 ат. % титана, 5 ат. % ванадия и 26 ат. % циркония, который получают с помощью вакуумно-дугового переплава в среде аргона. Основным недостатком данного сплава является недостаточно высокий

5 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 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, 10 Pages 74-80). Данный сплав содержит титан, ниобий и цирконий в эквивалентных пропорциях, то есть в атомном соотношении элементов 1:1:1. Способ получения данного сплава реализуется с помощью вакуумно-дугового переплава. Основным недостатком

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

Известен среднеэнтропийный сплав TiNbZr (Rajeshwar R.Eleti, Nikita Stepanov, Nikita Yurchenko, Sergey Zhrebtsov, 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, который

20 получают вакуумно-дуговой плавкой в среде чистого аргона, является недостаточно высокий удельный предел текучести при комнатной температуре, равный 690 МПа.

За прототип выбран способ получения металломатричного композита на основе среднеэнтропийного сплава TiNbZr, упрочненный боридами титана, описанный в статье (M. Ozerov; V. Sokolovsky; N. Stepanov; S. Zhrebtsov. Microstructure and tensile properties of TiNbZr alloy-based metal-matrix composites, reinforced with borides. AIP Conf. Proc. 2899, 020109 (2023). Композит TiNbZr/TiB<sub>2</sub>, содержащий 33,3 ат. % титана, 33,3 ат. % ниобия и 33,3 ат. % циркония с добавлением 0,7 вес. % диборида титана TiB<sub>2</sub> получают посредством вакуумно-дугового переплава при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут, с последующим переплавлением в количестве 5 раз полученных слитков для

30 получения однородного распределения химических элементов по объему заготовки. Основным недостатком данного композита являются недостаточно высокие предел текучести и предел прочности при комнатной температуре, равные 750 МПа и 800 МПа, соответственно.

### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

35 Задачей изобретения является создание способа, обеспечивающего получение металломатричного композита на основе среднеэнтропийного сплава TiNbZr, упрочненного частицами диборида титана (TiB<sub>2</sub>), с повышенными показателями прочности с сохранением приемлемой пластичности при комнатной температуре.

40 Технический результат изобретения заключается в получении композита TiNbZr/TiB<sub>2</sub>, содержащего 33,4 ат. % титана, 33,3 ат. % ниобия и 33,3 ат. % циркония с добавлением 0,7 вес. % диборида титана TiB<sub>2</sub>, с высокими показателями предела текучести 800 МПа, предела прочности 1080 МПа и пластичностью 5 % при комнатной температуре

45 Задача изобретения решается предложенным способом получения металломатричного композита TiNbZr/TiB<sub>2</sub>, включающим вакуумно-дуговой переплав при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут высокочистых титана, циркония и алюминия, взятых в следующем процентном отношении: 33,4 ат. % титана, 33,3 ат. % ниобия, 33,3

ат. % циркония и с добавлением далее 0,7 % вес.  $TiB_2$  от общего веса матричного сплава  $TiNbZr$ , в который внесены следующие новые признаки:

- после пятикратной переплавки металломатричного композита  $TiNbZr/TiB_2$ , проводят листовую прокатку композита при комнатной температуре до общей накопленной степени деформации, равной 80 % с обжатием за проход ~ 200 мкм, равным степени деформации 8%.

Отличительной особенностью заявленного способа является то, что неожиданно было установлено, что деформационная обработка при комнатной температуре композита  $TiNbZr/TiB_2$  при содержании армирующего компонента  $TiB_2$  0,7 вес. % в виде листовой прокатки с обжатием за проход ~ 200 мкм, равным степени деформации 8%, до накопленной степени деформации 80 %, значительно повышает прочностные свойства композита. Таким образом, заявленное изобретение соответствует условиям новизны и изобретательского уровня.

Чистота элементов, используемых при получении заявленного композита  $TiNbZr/TiB_2$ , приведена в таблице 1.

Таблица 1 - Чистота элементов, используемых при получении заявленного композита $TiNbZr/TiB_2$ .	
Химический элемент/соединение	Чистота, %
Nb	99,99
Ti	99,95
Zr	99,95
$TiB_2$	99,999

Изобретение иллюстрируется следующими материалами:

Фиг. 1 - Кривые напряжение-деформация, полученные при испытаниях на одноосное растяжение при комнатной температуре образцов исходного композита  $TiNbZr/TiB_2$  и этого же композита после листовой прокатки при комнатной температуре.

#### ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Пример 1. Получение литого металломатричного композита  $TiNbZr/TiB_2$

В качестве исходных материалов использовали высокочистые элементы ниобия, титана, циркония, взятые в следующем соотношении (ат. %): 33,4 титана, 33,3 ниобия, 33,3 циркония, и далее добавляли порошок диборида титана со средним размером частиц 4 мкм в количестве 0,7 вес. % от общего веса матричного сплава  $TiNbZr$ . Далее проводили процесс вакуумно-дугового переплава с использованием установки Buehler Arc Melter 200 при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут для получения литого металломатричного композита  $TiNbZr/TiB_2$ . Полученные слитки переплавляли 5 раз для получения однородного распределения химических элементов по объему заготовки. В итоге слитки имели массу 50 г, пор или каких-либо других дефектов в структуре слитков обнаружено не было.

Значение предела текучести полученного композита составляет 745 МПа, предела прочности 805 МПа.

Пример 2.

Полученный по примеру 1 металломатричный композит  $TiNbZr/TiB_2$  подвергают деформационной обработке путем листовой прокатки образцов композита при комнатной температуре до общей степени деформации 80 % с обжатием за проход ~ 200 мкм, равным степени деформации 8%.

После прокатки зафиксировано существенное повышение механических свойств металломатричного композита  $TiNbZr/TiB_2$ , а именно, увеличение значений предела

текучести до 800 МПа и предела прочности до 1080 МПа при комнатной температуре. Значение пластичности составило 5 %.

Таким образом, поставленная задача решена и технический результат достигнут.

(57) Формула изобретения

5

Способ получения упрочненного металломатричного композита на основе среднеэнтропийного сплава TiNbZr, включающий вакуумно-дуговой переплав при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут высокочистых титана, циркония и ниобия, взятых в следующем процентном отношении: 33,4 ат.% титана, 33,3 ат.% ниобия, 10 33,3 ат.% циркония с добавлением далее 0,7 мас.% TiB<sub>2</sub> от общего веса матричного сплава TiNbZr, отличающийся тем, что осуществляют листовую прокатку полученного металломатричного композита TiNbZr/TiB<sub>2</sub> при комнатной температуре до общей степени деформации 80% с обжатием за проход ~200 мкм, равным степени деформации 8%.  
15

15

20

25

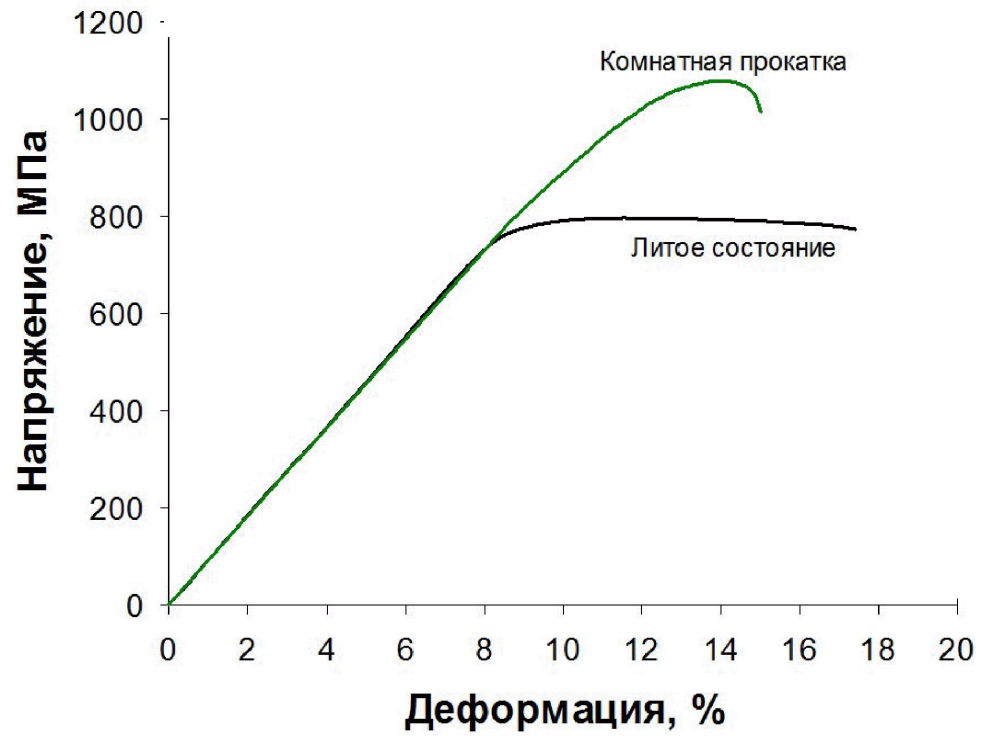
30

35

40

45





Фиг. 1