



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22C 30/00 (2023.02); C22C 14/00 (2023.02); C22C 16/00 (2023.02)

(21)(22) Заявка: 2022128754, 07.11.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.11.2022

Дата регистрации:
28.04.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.11.2022

(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),
Юрченко Никита Юрьевич (RU),
Шайсултанов Дмитрий Георгиевич (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)

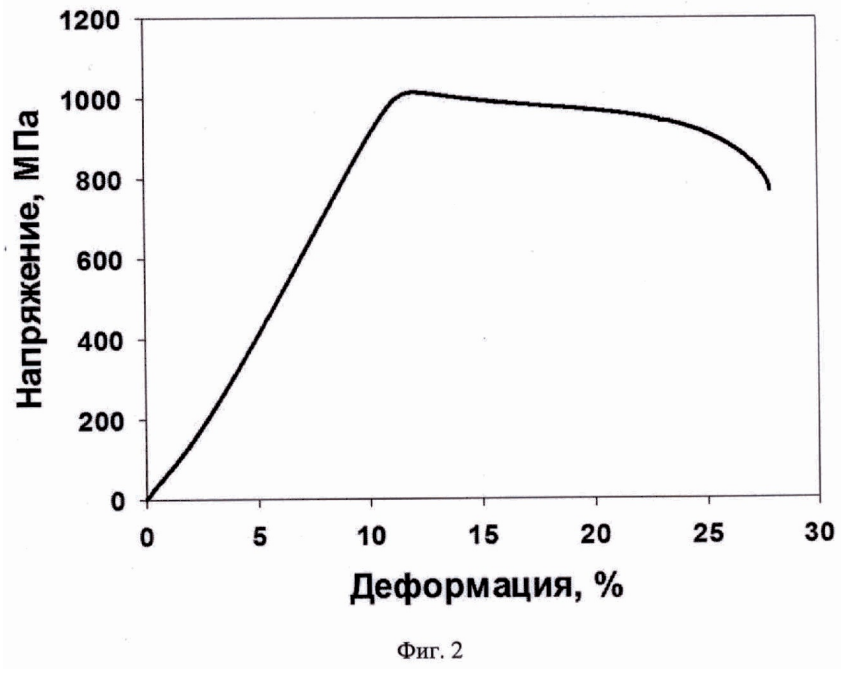
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 105734312 A, 06.07.2016. EP
3839084 A1, 23.06.2021. CN 105671404 A,
15.06.2016. CN 105671392 B, 03.11.2017. CN
112317752 A, 05.02.2021. CN 111118379 A,
08.05.2020.

(54) Биомедицинский высокоэнтропийный сплав

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, а именно к биомедицинскому высокоэнтропийному сплаву, и может быть использовано для медицинских имплантов благодаря превосходным сочетаниям прочности и пластичности, а также хорошей воспроизводимостью данных характеристик. Биомедицинский высокоэнтропийный сплав для медицинских имплантов получен путем вакуумно-дугового

переплава и содержит химические элементы высокой чистоты в следующем процентном соотношении, ат. %: титан 30, цирконий 38, ниобий 20, тантал 8, олово 4. Сплав характеризуется пределом прочности 1020 МПа, пределом текучести – 990 МПа и пластичностью на растяжение 20% при комнатной температуре. 1 з.п. ф-лы, 2 ил., 1 табл.



Фиг. 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22C 30/00 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)
C22C 16/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C22C 30/00 (2023.02); C22C 14/00 (2023.02); C22C 16/00 (2023.02)(21)(22) Application: **2022128754, 07.11.2022**(24) Effective date for property rights:
07.11.2022Registration date:
28.04.2023

Priority:

(22) Date of filing: **07.11.2022**(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),
Yurchenko Nikita Yurevich (RU),
Shajsultanov Dmitrij Georgievich (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) BIOMEDICAL HIGH ENTROPY ALLOY**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy; biomedical high-entropy alloy.
SUBSTANCE: biomedical high-entropy alloy for medical implants is manufactured by vacuum-arc remelting and contains high-purity chemical elements in the following percentage, at. %: titanium 30, zirconium 38, niobium 20, tantalum 8, tin 4. The alloy is characterized by ultimate strength of 1020–990 MPa,

yield strength of 20–751 MPa and ductility in tension of 9–13% at room temperature.

EFFECT: can be used in medical implants due to the excellent combination of strength and ductility and the good reproducibility of these characteristics.

2 cl, 2 dwg 1 tbl



Фиг. 2

Изобретение относится к области металлургии, а именно к высокоэнтропийным сплавам на основе титана, и может быть использовано для медицинских имплантов, к которым предъявляются требования наличия высоких механических свойств с превосходным сочетанием прочности и пластичности, а также хорошей воспроизводимостью данных характеристик.

Материалы, используемые в качестве биомедицинских имплантатов в качестве замены костным тканям, должны иметь низкий модуль упругости, чтобы избежать экранирования напряжения [1]; высокий предел текучести; высокую усталостную прочность, а также высокую пластичность, позволяющую выдерживать нагрузки от физической активности. Наряду с очевидными строгими требованиями к биосовместимости, также важны высокая износостойкость и коррозионная стойкость на уровне поверхности (в зависимости от контакта с тканью или жидкостью организма) и низкий коэффициент трения [2, 3]. Одним из наиболее часто используемых сплавов, используемых в биомедицине, является Ti6Al4V [4]. Для улучшения его механических и трибологических свойств, защиты от напряжений и присутствия цитотоксических элементов, присущих Ti6Al4V, ведутся разработки новых биомедицинских высокоэнтропийных сплавов, ВЭСы обычно определяют как многокомпонентные сплавы, состоящие из нескольких (обычно, не менее 5) основных элементов, взятых в приблизительно равных пропорциях (5-35 ат. %) [5], в которых можно значительно повысить механические и трибологические свойства, сохраняя при этом превосходную биосовместимость. ВЭСы, состоящие из безвредных для организма человека элементов (Ti, Nb, Zr, Mo и др.), обладают чрезвычайно высокой биосовместимостью, что предполагает возможность их использования в медицине. В то же время, возникает целый ряд вопросов, обуславливающих использование таких сплавов для биомедицинских применений. Прежде всего, это проблема обеспечения комплекса механических и функциональных свойств (высокие прочность и пластичность, низкий модуль упругости, хорошая коррозионная стойкость и износостойкость). Таким образом, будущее высокоэнтропийных сплавов в качестве применения в биомедицине является многообещающим, но в то же время необходимы новые исследования и более глубокий системный анализ взаимосвязей структура-свойства для данных сплавов.

В статье [Yang, W. Bio-corrosion behavior and in vitro biocompatibility of equimolar TiZrHfNbTa high-entropy alloy / W. Yang [et al.] // Intermetallics. – 2020. – Vol. 124. – P. 106845.] описывается ВЭС системы TiTaHfNbZr. Данный сплав показал пассивирующее поведение с низкой плотностью пассивного тока, низкой скоростью коррозии и высокой стойкости к электрохимической коррозии. Экспериментально был испытан вариант высокоэнтропийного сплава TiTaHfNbZr Ti1,5ZrTa0,5Hf0,5Nb0,5 он показал значительно более высокую стойкость к питтинговой коррозии и более высокую общую коррозионную стойкость по сравнению с указанными конкурентами. Его модуль упругости и твердость составляли 98,57 и 3,02 ГПа соответственно. Износостойкость оказалась лучше, чем у материалов стали 316L, CoCrMo и Ti6Al4. Обладая превосходной износостойкостью, аналогичной смачиваемостью, более низким модулем Юнга и значительно лучшей коррозионной стойкостью, конфигурация этой высокоэнтропийной системы сплавов (Ti1,5ZrTa0,5Hf0,5Nb0,5) продемонстрировала многообещающий потенциал в области биомедицины и требует дальнейшего изучения биосовместимости и цитотоксичности. Недостатком данного сплава является недостаточно высокие показатели прочности на растяжение, равной 800 МПа.

В статье [Lilensten, L. Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity / L. Lilensten [et al.] // Mater. Res. Lett. – 2017. Vol. 5. – P.

110–116] описано, что повышение прочностных характеристик среднеэнтропийных сплавов Nb–Ti–Zr реализовывалось путем модификации состава за счет добавления безвредных для организма элементов, способствующих реализации дополнительных механизмов упрочнения - TRIP/TWIP эффектов, в результате был получен сплав
 5 Ti₃₅Zr_{27.5}Hf_{27.5}Nb₅Ta₅ ат.%. Поведение при растяжении данного сплава продемонстрировало заметный эффект пластичности, вызванный трансформацией, что приводит к высокому нормализованному коэффициенту деформационного упрочнения 0,103 без потери пластичности по сравнению с эталонным составом Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Nb₂₀Ta₂₀. Недостатком данного сплава является недостаточно высокие
 10 показатели прочности, значение предела текучести составило около 600 МПа.

Известен высокоэнтропийный сплав на основе системы Ti₃₈Zr₂₅Hf₂₅Ta₇Sn₅, представленный в статье [Eleti, R.R., Klimova, M., Tikhonovsky, M. et al. Exceptionally high strain-hardening and ductility due to transformation induced plasticity effect in Ti-rich high-entropy alloys. Sci Rep 10, 13293 (2020)]. Обогащенный титаном объемно-центрированный
 15 кубический (ОЦК, β) высокоэнтропийный сплав имеет состав Ti₃₈Zr₂₅Hf₂₅Ta₇Sn₅ (в ат. %). Механизмы деформации этого сплава изучались с помощью деформации растяжением. Сплав показал высокое деформационное упрочнение и удовлетворительную пластичность. Недостатком данного сплава является невысокое значение прочности - предел прочности составил около 400 МПа.

20 СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей изобретения является расширение арсенала высокоэнтропийных биомедицинских сплавов с высокими показателями прочности и пластичности.

Технический результат изобретения заключается в получении сплава Ti₃₀Zr₃₈Nb₂₀Ta₈Sn₄, состоящего из безвредных для организма человека элементов, с
 25 высокими показателями предела прочности 1020 МПа, предела текучести – 990 МПа, пластичностью на растяжение 20 % при комнатной температуре.

Задача изобретения решается предложенным сплавом, полученным путем вакуумно-дугового переплава и содержащим химические элементы в следующем процентном отношении, ат. %: титан 30, цирконий 38, ниобий 20, тантал 8, олово 4.

30 Отличительной особенностью предложенного сплава является то, что титан, цирконий, ниобий, тантал и олово используют в виде высокочистых элементов для процесса вакуумно-дугового переплава при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут. Добавление циркония, ниобия, тантала и олова в указанных количествах позволяет добиться повышения прочностных свойств сплава за счет реализации
 35 механизма твердорастворного упрочнения, добавление 30 ат. % титана повышает литейные свойства, вязкость сплава и пластичность сплава, а также гарантирует высокую коррозионную стойкость и биосовместимость.

Использование циркония в качестве легирующего элемента сплава Ti₃₀Zr₃₈Nb₂₀Ta₈Sn₄, имеющего однофазную зеренную структуру на основе объемно-центрированной кубической решетки, обусловлено тем, что цирконий обладает большим
 40 радиусом атома $r = 159$ пм, по сравнению с компонентами исходного сплава Ti₃₀Zr₃₈Nb₂₀Ta₈Sn₄. Разница между атомными радиусами элементов приводит к сильным внутренним искажениям, т.е. к твердорастворному упрочнению. Неожиданно установлено, что введение циркония в количестве 38 ат.% положительно влияет на
 45 повышение прочностных характеристик заявленного сплава Ti₃₀Zr₃₈Nb₂₀Ta₈Sn₄, при сохранении высокой пластичности при комнатной температуре не менее 20 % и биосовместимости. При этом снижается удельный вес сплава и, соответственно, его стоимость.

Добавление олова в количестве 4 ат. % повышает коррозионную стойкость, твердость и прочность сплава, олово также обладает чрезвычайно низким модулем упругости, равным 40 ГПа. Добавление ниобия в количестве 20 ат. % значительно повышает прочностные свойства сплава $Ti_{30}Zr_{38}Nb_{20}Ta_{8}Sn_{4}$. Легирование заявленного сплава 8 ат. % тантала позволяет повысить прочностные свойства без каких-либо потерь пластичности.

Новизна и изобретательский уровень предложенного изобретения заключается в синергетическом эффекте сразу от нескольких факторов: химический состав сплава, высокая чистота и биосовместимость заявленных элементов, повышенное содержание циркония по сравнению с известными техническими решениями, а также способ получения – вакуумно-дуговой переплав. Чистота элементов, используемых при получении заявленного сплава $Ti_{30}Zr_{38}Nb_{20}Ta_{8}Sn_{4}$, приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Чистота элементов, используемых при получении заявленного сплава $Ti_{30}Zr_{38}Nb_{20}Ta_{8}Sn_{4}$.

Химический элемент	Чистота, %
Ti	99,95
Zr	99,99
Nb	99,95
Ta	99,99
Sn	99,999

Изобретение иллюстрируется следующими материалами:

Фиг. 1 – Изображение микроструктуры сплава $Ti_{30}Zr_{38}Nb_{20}Ta_{8}Sn_{4}$.

Фиг. 2 – Кривая напряжение-деформация, полученная при испытании на одноосное растяжение при комнатной температуре образца сплава $Ti_{30}Zr_{38}Nb_{20}Ta_{8}Sn_{4}$ в литом состоянии.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В качестве исходного материала использовали чистые элементы титана, циркония, ниобия, тантала и олова в следующем процентном отношении, ат. %: титан 30, цирконий 38, ниобий 20, тантал 8, олово 4. Далее проводили процесс вакуумно-дугового переплава с использованием установки Buehler Arc Melter 200 при рабочей температуре 3500 °C в течение 60 минут для получения слитков сплава $Ti_{30}Zr_{38}Nb_{20}Ta_{8}Sn_{4}$. С помощью процесса вакуумно-дугового переплава были получены слитки сплава со стопроцентной плотностью и беспористой структурой, что, несомненно, оказывает положительное влияние на механические свойства сплава.

Возможность осуществления изобретения поясняется примерами технологического процесса получения заявленного сплава, характеризующегося высокими значениями прочности и пластичности.

Пример 1.

Для получения образцов заявленного сплава используют высокочистые безвредные для организма человека элементы в следующем процентном отношении, ат. %: титан 30, цирконий 38, ниобий 20, тантал 8, олово 4 ($Ti_{30}Zr_{38}Nb_{20}Ta_8Sn_4$). Далее проводят процесс вакуумно-дугового переплава на установке Buehler Arc Melter 200 при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут.

Пример 2.

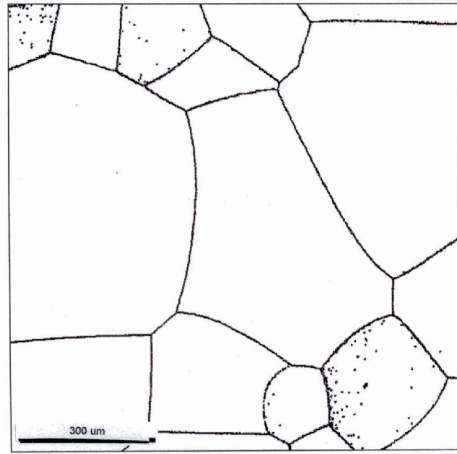
Исследования микроструктуры сплава проводили на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG. Проведенные структурные исследования показали, что сплав по изобретению $Ti_{30}Zr_{38}Nb_{20}Ta_8Sn_4$ обладает однофазной зеренной структурой на основе ОЦК решетки (Фиг. 1). Механические испытания на растяжение полученных сплавов проводили на универсальной электромеханической испытательной машине Instron 5882 при комнатной температуре, полученные результаты представлены кривой напряжение-деформация, полученной при испытании на одноосное растяжение при комнатной температуре образца сплава $Ti_{30}Zr_{38}Nb_{20}Ta_8Sn$ в литом состоянии (фиг.2).

Значение предела прочности заявленного сплава составляет 1020 МПа, предела текучести - 990 МПа, пластичность на растяжение 20 % при комнатной температуре, следовательно поставленная задача решена.

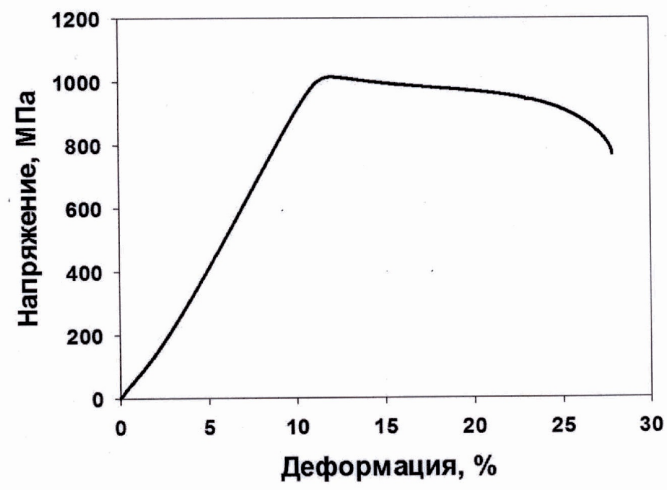
(57) Формула изобретения

1. Биомедицинский высокоэнтропийный сплав для медицинских имплантов, полученный путем вакуумно-дугового переплава и содержащий химические элементы высокой чистоты в следующем процентном соотношении, ат. %: титан 30, цирконий 38, ниобий 20, тантал 8, олово 4.

2. Сплав по п.1, отличающийся тем, что показатели предела прочности составляют 1020 МПа, предела текучести – 990 МПа и пластичности на растяжение 20% при комнатной температуре.



Фиг. 1



Фиг. 2