

Sposób wytwarzania spieków tytanowych ze stopów tytanu lub kompozytów na osnowie tytanowej o kształcie otwartych lub zamkniętych tulejek o litych lub porowatych ściankach

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spieków tytanowych (na bazie tytanu, stopów tytanu i kompozytów na osnowie tytanowej) o kształcie zamkniętych lub otwartych tulejek o litych lub porowatych ściankach za pomocą połączonego procesu usuwania poroforu i spiekania w wysokiej temperaturze.

Struktury porowate są jednym z najnowszych trendów rozwoju biomateriałów wykorzystywanych w chirurgii kostnej. Sprzyjają one szybkiemu i głębokiemu narastaniu tkanki kostnej, skutkując lepszym posadowieniem implantu w kości. Materiały porowate w całej objętości charakteryzują się ponadto niewielką gęstością, która może wynosić 30-40% gęstości teoretycznej litego materiału przy zachowaniu stosunkowo dużej wytrzymałości, na co wpływa również kształt detalu. Materiały porowate mogą być stosowane w układach filtrujących. Struktura porowata odgrywa w takich materiałach istotne znaczenie ponieważ umożliwia filtrowanie środowiska.

Materiały o dużej porowatości mogącej wynosić nawet 90%, tzw. pianki metaliczne, wytwarzać można w procesie technologii metalurgii proszków z zastosowaniem dodatku, który np. w podwyższonej temperaturze jest usuwany pozostawiając pory.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania spieków tytanowych ze stopów tytanu lub kompozytów na osnowie tytanowej o kształcie otwartych lub zamkniętych tulejek o litych lub porowatych ściankach, charakteryzujący się tym, że rdzeń wypraski wykonany jest z chlorku sodu poprzez prasowanie kryształów chlorku sodu z udziałem 1-5% wag. alkoholu etylowego lub bez udziału alkoholu, korzystnie z udziałem 2% wag., przy ciśnieniu 10 – 50 MPa, korzystnie 30 MPa, umieszcza się w matrycy o średnicy większej niż średnica rdzenia o wartość grubości ścianek przyszłej tulejki. Następnie puste przestrzenie zasypuje się w przypadku ścianek litych proszkiem tytanowym ze stopów tytanu lub kompozytów na osnowie tytanowej, w przypadku ścianek porowatych mieszaniny tytanu, stopu lub kompozytu z dodatkowym poroforem. Następnie prasuje się proszek wraz z rdzeniem pod ciśnieniem 500 – 1000 MPa, korzystnie 1000 MPa w temperaturze pokojowej lub prasuje się na gorąco w temperaturze 300 - 800°C, korzystnie 700°C pod ciśnieniem 20 – 100 MPa, korzystnie 50 MPa. Następnie wypraski umieszcza się w wodzie o temperaturze 20 – 90°C, korzystnie 80°C. Następnie wypraski osusza się w eksykatorze lub suszarce, korzystnie eksykatorze i poddaje się spiekaniu w temperaturze odpowiedniej dla konkretnego stopu / kompozytu w próżni lub gazie obojętnym, korzystnie w próżni, w przypadku ścianek porowatych spiekanie prowadzi się z uwzględnieniem etapu usuwania poroforu w podwyższonej temperaturze lub innym sposobem, po czym spieki studzi się z piecem.

Proces otrzymywania spieków podzielony jest na sześć etapów:

Etap 1. Przygotowanie rdzenia spieku z materiału poroforu. W tym przypadku materiałem poroforu jest chlorek sodu. Należy odmierzyć odpowiednio obliczoną ilość chlorku sodu, umieścić w matrycy cylindrycznej i sprasować pod ciśnieniem od 10 do 50 MPa. Ciśnienie prasowania należy dobrać do wielkości kryształów chlorku sodu i rozrzutu wielkości tych kryształów. Przy doborze ilości (masy) kryształów należy kierować się jej gęstością, która wynosi 2,16 g/cm³, tak aby po sprasowaniu otrzymać wypraskę o projektowanej wielkości

(odpowiednia średnica i wysokość). Dodatkowo do sypkiego chlorku sodu można dodać niewielką ilość alkoholu np. etylowego celem lepszego połączenia kryształów NaCl.

Etap 2. Umieszczenie rdzenia / wypraski z poroforu w matrycy. Na tym etapie potrzebna jest również matryca cylindryczna, ale odpowiednio większa. Musi ona uwzględniać grubość ścianek przyszłych tulejek. Przykład: jeśli chcemy wytworzyć tulejki o średnicy zewnętrznej $\phi 10$ mm i wewnętrznej $\phi 8$ mm to do przygotowania rdzenia użyjemy matrycy $\phi 8$ mm a w etapie 2 matrycy $\phi 10$ mm. Tym samym wytworzymy tulejkę o grubości ścianki 1 mm. Rdzeń należy umieścić w matrycy centrycznie.

Etap 3. Zasypanie matrycy z wprowadzonym rdzeniem proszkiem metalicznym. Ilość (masę) proszku należy dobrać uwzględniając gęstość tytanu, stopu lub kompozytu, tak, aby finalnie uzyskać pożądaną objętość. Należy zwrócić szczególną uwagę, aby proszku nie było za mało. Musi on całkowicie wypełnić miejsca pomiędzy rdzeniem a ścianką matrycy. Jeśli proszku będzie zbyt dużo finalny spiek może posiadać niepożądany kształt w kierunku osi matrycy, który będzie trzeba zredukować po spiekaniu.

Uwagi do etapu 3: jeśli chcemy wytworzyć tulejkę jedno- lub obustronnie zamkniętą należy do matrycy wsypać proszek metaliczny w ilości uwzględniającej gęstość, który po prasowaniu będzie stanowił dno tulejki. Ilość proszku należy obliczyć, aby uzyskać pożądaną grubość dna. Dodatkowo w celu uzyskania równoległych powierzchni można proszek wstępnie zagęścić stosując relatywnie niskie ciśnienia 10 – 30 MPa. Jeśli chcemy wytworzyć tulejki obustronnie zamknięte analogiczną ilość proszku musimy umieścić w górnej części matrycy (po wcześniejszym umieszczeniu rdzenia i zasypaniu proszkiem metalicznym miejsc tworzących ścianki).

Etap 4. Prasowanie proszku na bazie tytanu z rdzeniem z chlorku sodu. Prasowanie prowadzi się w temperaturze pokojowej przy ciśnieniach z zakresu 500 – 1000 MPa w zależności od właściwości – prasowalności materiału metalicznego, lub prasowanie na gorąco (nie przekraczając temperatury topnienia NaCl, która wynosi 801°C) przy ciśnieniach do 100 MPa.

Etap 5. Rozpuszczanie rdzenia w wodzie. Przygotowaną wypraskę w kolejnym etapie należy umieścić w wodzie celem usunięcia poroforu - chlorku sodu. Korzystna temperatura rozpuszczania to 50 – 80°C . Czas tego zabiegu zależy od wielkości rdzenia. Dobrze jest stosować mieszanie wody podczas rozpuszczania. Po rozpuszczeniu rdzenia należy wyciągnąć wypraskę z wody i wstępnie osuszyć. Osuszanie może być prowadzone w eksykatorach wypełnionych sitami molekularnymi pochłaniającymi wilgoć lub w suszarkach laboratoryjnych.

Etap 6. Spiekanie. Ostatnim etapem wytwarzania tulejek jest spiekanie. Zabieg ten należy realizować w próżni lub atmosferze obojętnej (czysty argon, mieszanina argon – hel) zapobiegającej utlenianiu materiału w podwyższonych temperaturach. Temperatura spiekania zależy od składu chemicznego materiału i powinna być dobrana do konkretnego stopu / kompozytu indywidualnie, podobnie jak czas spiekania. Dla spieków z czystego mikrokrystalicznego tytanu korzystne parametry to 1300°C przez 1 godzinę.

Ścianki spieków o kształcie tulejek mogą być lite (ze znikomą porowatością charakterystyczną dla danego materiału po procesie metalurgii proszków) lub porowate. W przypadku wytwarzania tulejek o ściankach litych należy użyć proszków tytanowych, ze stopów tytanu lub kompozytów tytanowych. Mogą to być proszki przygotowane przez

producentów komercyjnych lub przygotowane we własnym zakresie według dowolnej procedury. Jednym ze sposobów wytwarzania nowych stopów jest proces mechanicznej syntezy z powodzeniem stosowany również dla stopów na bazie tytanu.

W przypadku wytwarzania tulejek o ściankach porowatych należy proszek metaliczny połączyć z poroforem w odpowiednich proporcjach (tak dobranych, aby otrzymać odpowiedni poziom porowatości) i tak przygotowany proszek użyć od etapu 3. Do wytworzenia tulejek o ściankach porowatych można użyć poroforów znanych i opisanych wcześniej w literaturze. Mogą to być: sacharoza [1], wodorowęglan amonu [2], mocznik [3], fluorek sodu [4], chlorek sodu [5], wodorek tytanu [6], tapioka [7], magnez [8] oraz technika odstopowania magnezu [9].

Ciekawym rozwiązaniem jest zastosowanie chlorku sodu, jako środka generującego pory w ściankach (opisanego m.in. w publikacjach [10-14]) gdyż jest to ten sam porofor, z którego wykonany jest rdzeń. Zostanie on usunięty z wypraski podczas rozpuszczania rdzenia w wodzie. Autorzy publikacji [10-14] wytwarzali spieki porowate z czystego tytanu, stopu Ti-6Al-4Nb oraz Ni-Ti. Opisanych w literaturze materiały posiadają jednorodną porowatość w całej objętości a spieki mają kształt walca. W obecnym zgłoszeniu patentowym proponujemy kształt tulejek co jest istotą zgłaszanego wynalazku.

Sposób wytwarzania porowatych spieków o kształcie zamkniętych lub otwartych tulejek o litych lub porowatych ściankach za pomocą połączonego procesu usuwania poroforu i spiekania w wysokiej temperaturze na bazie materiałów tytanowych można zastosować do wytwarzania struktur porowatych stosowanych jako biomateriały w chirurgii kostnej – implanty tkanek twardych lub układach filtrujących.

Literatura:

1. J. Jakubowicz, G. Adamek, M. Dewidar Titanium foam made with saccharose as a space holder *J.Porous Mater.* (2013) 20:1137–1141,
2. C.E. Wen, M. Mabuchi, M. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina, Processing of biomedical porous foam of Ti and Mg. *Scr. Mater.* 45, 1147 (2001),
3. N. Wenjuan, B. Chenguang, Q. Guibao, W. Qiang, Processing and properties of porous titanium using space holder technique. *Mat. Sci. Eng. A506*, 148 (2009),
4. A. Bansiddhi, D.C. Dunand, Shape memory NiTi foams produced by solid state replication with NaF. *Intermetallics* 15, 1612 (2007),
5. A. Bansiddhi, D.C. Dunand, Shape memory NiTi foams produced by replication of NaCl space holders. *Acta Biomat.* 4, 1996 (2008),
6. Y.W. Gu, M.S. Yong, B.Y. Tay, C.S. Lim, Synthesis and bioactivity of porous Ti alloy prepared by foaming with TiH₂. *Mater. Sci. Eng. C.* 29, 1515 (2009),
7. A. Mansourighasri, N. Muhamad, A.B. Sulong, Processing titanium foams using tapioca starch as a space holder. *J. Mater. Proc. Techn.* 212, 83 (2012),
8. T. Aydogmus, S. Bor, Processing of porous TiNi alloys using magnesium as space holder, *Journal of Alloys and Compounds* 10, 705 (2009),
9. Zgłoszenie patentowe nr P.418055 „Sposób wytwarzania porowatych spieków tytanowych ze stopów tytanu lub kompozytów na osnowie tytanowej w procesie odstopowania magnezu”,
10. Nidhi Jha, D.P. Mondal, J. Dutta Majumdar, Anshul Badkul, A.K. Jha, A.K. Khare, Highly porous open cell Ti-foam using NaCl as temporary space holder through powder metallurgy route, *Materials and Design* 47 (2013) 810–819
11. Yujie Quan, Faming Zhang, Henrike Rebl, Barbara Nebe, Olaf Keßler, Eberhard Burkel, Ti6Al4V foams fabricated by spark plasma sintering with post-heat treatment, *Materials Science & Engineering A* 565 (2013) 118–125

12. Bing Ye, David C. Dunand, Titanium foams produced by solid-state replication of NaCl powders, *Materials Science and Engineering A* 528 (2010) 691–697
13. A. Bansiddhi, D.C. Dunand, Shape-memory NiTi foams produced by replication of NaCl space-holders, *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 1996–2007
14. Y. Torres, J.J. Pavón, J.A. Rodríguez, Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder, *Journal of Materials Processing Technology* 212 (2012) 1061–1069

Sposób wytwarzania porowatego spieku ilustruje poniższy przykład:

Przykład

Kryształy chlorku sodu z dodatkiem 2% wag. alkoholu etylowego wsypujemy do matrycy cylindrycznej o średnicy $\phi 6$ mm i prasujemy pod ciśnieniem 30 MPa w czasie 10 s. wypraskę wyciągamy z matrycy – stanowi ona rdzeń przyszłej wypraski metalicznej. Umieszczamy ją w matrycy o średnicy $\phi 10$ mm centrycznie – tak, aby przestrzeń na ścianki była w każdym miejscu jednakowa. Pustą przestrzeń zasypujemy proszkiem tytanowym i prasujemy pod ciśnieniem 1000 MPa w czasie 20 s. Wypraskę po wyciągnięciu z matrycy umieszczamy w wodzie o temperaturze 80°C na czas 3 godzin. W tym czasie rdzeń wykonany z chlorku sodu ulega rozpuszczeniu pozostawiając wypraskę z proszku tytanowego w kształcie tulejki. Po wyciągnięciu wypraski z wody umieszczamy ją w eksykatorze z sitami molekularnymi celem osuszenia na 24 godziny. Po tym czasie umieszczamy wypraskę w piecu próżniowym i prowadzimy proces spiekania (temp. 1300°C , czas 1h, próżnia, studzenie z piecem). Próbki wytworzone w taki sposób pokazano na figurach 1 i 2. Na fig. 1 pokazano przykładowy obraz SEM porowatego spieku, natomiast na fig.2 przykładowy obraz SEM ścianki tulejki.

REKTOR
POLITECHNIKI POZNAŃSKIEJ

prof. dr. hab. inż. Tomasz Łodygowski