



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00944**

(22) Data de depozit: **03/12/2014**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2016 BOPI nr. **6/2016**

(71) Solicitant:
• **ZIROM S.A., ȘOS.SLOBOZIEI KM 4,
GIURGIU, GR, RO**

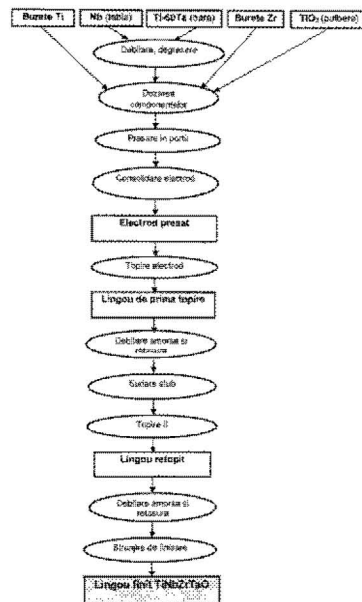
(72) Inventatori:
• **COSOIU MARIAN,
ȘOS.ȘTEFAN CEL MARE NR.60, BL.41,
SC.A, ET.10, AP.28, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BOCA NICOLAE, BD.BUCUREȘTI,
BL.105, SC.B, ET.3, AP.29, GIURGIU, GR,
RO**

(54) PROCEDEU DE OBTINERE BIOALIAJ DE TITAN CU PROPRIETĂȚI SUPÉRELASTICE PENTRU IMPLANTURI PORTANTE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un bioaliaj pe bază de Ti, cu proprietăți superelastice, utilizat la realizarea implanturilor portante, precum și la un procedeu de obținere a acestora. Bioaliajul conform invenției face parte din sistemul TiNbZrTaO și are următoarea compoziție chimică, exprimată în procente masice: 55,84% Ti, 36,5%Nb, 4,5% Zr, 3% Ta, 0,16% O, cu conținutul de oxigen controlat, având în stare turnată un modul de elasticitate de 58 GPa și o rezistența mecanică de 670 MPa. Procedeu conform invenției cuprinde următoarele faze: pregătirea și dozarea materiilor prime care intră în compoziția aliajului, respectiv, burete de Ti, tablă subțire de Nb cu grosimea de maximum 1 mm, burete sau bară de Zr, bară subțire de prealiaj Ti - 60 Ta și pigment de TiO₂, pregătirea unui electrod consumabil cilindric, prin presare în porții, consolidarea electrodului obținut, prin sudarea pe generatoare într-o instalație de sudare cu plasmă în incintă vidată, topirea electrodului într-un cuptor cu arc în vid, obținerea unui lingou cilindric de primă topire, cu diametrul mai mare decât cel al electrodului presat, tăierea retasurii de contracție, retopirea electrodului de primă topire, pentru îmbunătățirea omogenității chimice și structurale, turnarea șarjei și obținerea unui al doilea lingou cilindric, tăierea retasurii acestuia, cojirea pe generatoare a lingoului de a doua topire până la material curat, prelevarea de probe pentru analiza chimică, și efectuarea controlului ultrasonic, pentru detectarea defectelor de structură.

Revendicări: 3
Figuri: 1



Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



14

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2014 00944
Data depozit	03-12-2014

DESCRIERE

Procedeu de obținere bioaliaj de titan cu proprietati superelastice pentru implanturi portante

Domeniul tehnic la care se referă invenția

Invenția se referă la procedeul de obținere a unui aliaj pe bază de titan, de tip β , cu proprietati superelastice, având în compoziție niobiu, zirconiu și tantal, elemente cu biocompatibilitate ridicată și un conținut controlat de oxigen. Aceasta compoziție îi conferă caracteristici mecanice și de rezistență la coroziune în medii fiziologice îmbunătățite față de cele ale titanului comercial pur și ale aliajelor comerciale de titan cu conținut de elemente toxice (Al și V). Proprietatile mecanice, structurale și functionale ale aliajului supus brevetării se pot îmbunătăți prin tratamente termo-mecanice și de biofuncționalizare a suprafeței, cu consecințe favorabile privind biocompatibilitatea mecanică și oseointegrarea implanturilor.

Aliajul este destinat aplicațiilor în ortopedie, pentru implanturi portante - care trebuie să reziste la solicitări mari. Datorită modulului elastic scăzut și proprietăților superelastice ale aliajului, implantul permite transferul solicitărilor la os, evitând fenomenul de atrofiere a acestuia. Aliajul poate fi utilizat și pentru alte aplicații în care proprietățile de superelasticitate sunt utile.

Prezentarea stadiului cunoscut al tehnicii din domeniu

Utilizarea pe scară tot mai largă a implanturilor endosoase, stimulată de îmbătrânirea populației și accidente, necesită îmbunătățiri tehnologice în proiectarea implanturilor și a materialelor utilizate la execuția acestora, pentru a le mări durabilitatea în scopul îmbunătățirii calității vieții pacienților. Inovarea continuă a tehnologiilor a impulsionat



industria de fabricare a implanturilor si se astepta ca acest trend sa continue si in anii urmatori, pentru o tratare eficienta a traumatismelor si bolilor osteoarticulare.

Pe langa tehnicile chirurgicale utilizate si geometria implanturilor, un factor hotarator in succesul implanturilor ortopedice, in special al celor portante, este materialul de implant. In prezent, cele mai utilizate materiale metalice pentru implanturi si alte dispozitive medicale sunt (inca) otelurile inoxidabile, aliajele din sistemul Co-Cr si aliajele de titan Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb. Titanul si aliajele sale s-au impus in medicina reparatorie pentru ca poseda o inalta biocompatibilitate (rezistenta buna la coroziune in mediul biologic, citotoxicitate redusa comparativ cu alte metale ca: Ni, Co, Fe, Pd), buna stabilitate *in vivo*, precum si proprietati mecanice bune (rezistenta la oboseala, modul de elasticitate mai scazut decat al otelului inoxidabil sau al aliajelor CoCr, rezistenta satisfacatoare la uzura), un bun raport rezistenta mecanica/densitate si pret accesibil.

In ultima decada, nitinolul, aliajul de titan cu continut de nichel apropiat de proportia echiatomica a celor doua metale, care prezinta proprietati de memoria formei la schimbarea temperaturii, dar si superelasticitate peste temperatura A_f (temperatura finala de transformare austenitica), a permis multe inovari atat in implantologia si protetica ortopedica si dentara, cat si in tratamentele cardiovasculare minim invazive sau instrumentarul pentru interventii chirurgicale (stenturi, catetere, instrumentar miniaturizat pentru interventii laparoscopice). Nitinolul prezinta insa dezavantajul de a avea in compozitie nichelul, care este un element toxic.

Aliajele superelastice de titan cu elemente de aliere netoxice prezinta o combinatie foarte buna intre o inalta biocompatibilitate si rezistenta mecanica, cu un modul de elasticitate scazut, caracteristici ce nu se intalnesc la celelalte biomateriale metalice comerciale (cu exceptia nitinolului), evitand astfel fenomenul de „stress shielding”, ecranarea transmiterii solicitarii de la implant la os, care afecteaza osseointegrarea, provocand resorbtia tesutului osos in vecinatatea implantului si chiar pierderea implantului. Proprietatile aliajelor superelastice permit utilizarea lor pentru realizarea de implanturi supuse la solicitari mari cum sunt cele pentru articulatiile de sold, umar sau coloana.

In ceea ce priveste compozitiile aliajelor de titan cu modul elastic scazut - pentru diferite utilizari, inclusiv pentru dispozitive medicale - si procedeele de obtinere a acestora au fost publicate o serie de brevete dintre care se pot mentiona:

- Brevetul US 5871595 A, publicat in 1999, autori Toseef si altii, [1] se refera la aliaje cu baza titan biocompatibile, cu modul elastic scazut, utilizate la fabricarea

dispozitivelor medicale de tipul implanturilor. Aliajele cuaternare, biocompatibile (fara elemente de aliere toxice ca Al, Ni, Co, Fe, Cr, Mo, W) au compozitia in procente gravimetrice: cca. 2.5-13 % Zr, cca. 20-40 % Nb, cca. 4.5-25 % Ta si diferenta pana la 100 % Ti, suma elementelor Nb si Ta fiind 35 – 52 % in procente gravimetrice. Raportul Nb/Ta este intre 2 si 13. Aliajul contine cantitati limitate de elemente interstitiale netoxice cum sunt C, N, O care nu depasesc 0,5 % in greutate. Proportiile relative intre Ti, Zr, Ta, Nb asigura un modul de elasticitate mai mic de 65 GPa, in general intre 50 si 60 GPa. In procente atomice compozitia se incadreaza in limitele 22 – 30 % Nb + Ta si 2 – 9 % Zr. Aceste aliaje se obtin prin procedeul de topire in cuptor cu arc sau in plasma.

- Brevetul US 6607693, publicat in 2003, autori Saito si altii, [2] se refera la un aliaj de titan cu elemente de aliere din grupa V, continute in proportie de 30 – 60 %, domeniu considerat de inventatori favorabil obtinerii unui modul elastic scazut, sub 75 GPa, unei rezistente mecanice minime de 700 GPa si a unei deformatii elastice mari. Domeniile de utilizare sunt cele in care aceste proprietati sunt cerute. Procedeul de obtinere este prin metalurgia pulberilor.

- Brevetul US 6979375, publicat in 2005, autori Furuta si altii, [3] se refera la aliaje cu baza titan (Ti min. 40 % in greutate), care contin un element de aliere din grupa a IV-a (Zr, Hf), si/sau unul sau mai multe elemente din grupa a V-a (Nb, Ta, V) si 0,25 pana la 2,0 % in greutate din unul sau mai multe elemente interstitiale din grupul oxigen (O), azot (N), carbon (C). Aliajele au modul elastic scazut, deformatie elastica mare, dar si rezistenta mecanica inalta, comparativ cu aliajele conventionale la care de regula modulul elastic scazut este corelat cu o rezistenta mecanica scazuta. Proiectarea compozitiei unui aliaj care urmeaza sa aiba caracteristicile mentionate, are in vedere numerele cuantice medii calculate pentru compozitia respectiva privind “Md” (nivelul de energie al orbitalului d pentru elementele din compozitie), care trebuie sa se incadreze in intervalul $2,43 < Md < 2,49$ si “Bo” (ordinul de legatura intre elemente) care trebuie sa se incadreze in limitele $2,86 < Bo < 2,90$, acesti parametri “Md” si “Bo” fiind calculati cu metoda “DV- $X\alpha$ ”.

- Brevetul EP 2140242 A, publicat in 2010, inventator Swapan Chakraborty, [4] se refera la senzori de presiune si mecanici din aliaj de titan superelastice. Aliajele superelastice cu baza titan propuse contin un element din grupa a IV-a cum este zirconiul (Zr) sau hafniul (Hf), elemente din grupa a V-a cum sunt vanadiul (V), niobiul (Nb) sau tantalul (Ta) si un element interstitial cum este oxigenul, azotul sau carbonul. Elementele din grupa a IV-a (Zr sau Hf) contribuie la cresterea rezistentei mecanice si scaderea modulului elastic. Elementele



din grupa a V-a (V, Nb, Ta) contribuie la scaderea modulului elastic, iar elementele interstitiale (O, N, C) contribuie la cresterea rezistentei mecanice. Aliajul care are un modul elastic scazut, rezistenta mecanica mare si capacitate mare de deformare elastica prezinta proprietati bune de prelucrare la rece. Aliajul are compozitia in sistemul Ti - 24 at % (Nb+Ta+V) - (Zr, Hf) - O si are numarul mediu de electroni de valenta ($e/a = \text{electroni/proportia de atomi}$) de cca. 4,24, valoarea ordinului de legatura B_o de cca. 2,86 - 2,90 (calculat cu metoda DV- $X\alpha$) si energia medie a electronilor de pe orbitalului „d”, valoarea M_d de cca. 2,43 - 2,49. Exemple de compozitii, exprimate in procente atomice care satisfac aceste criterii sunt Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O si Ti-12Ta-9Nb-3V-Zr-O. Aliajele de titan superelastice deformate la rece au conform acestui brevet la temperatura ambianta o rezistenta mecanica care poate depasi 1200 GPa (de trei ori mai mare decat a otelului inoxidabil) si un modul elastic de 60 GPa (de cca. 4 ori mai mic decat al otelului inoxidabil). Datorita acestor proprietati, aliajul poate fi utilizat cu rezultate mai bune decat otelul inoxidabil la executia de senzori, avand caracteristici mecanice stabile pe un interval larg de temperaturi de 100-500 K.

- Brevetul CN102367523 A, publicat in 2012, [5] se refera la o metoda de topire pentru obtinerea lingourilor de bioaliaje de titan fara elemente toxice (cum este vanadiul), care contin elemente de aliere cu punct de topire inalt ca niobiu, tantal, molibden, precum si alte metale ca zirconiu sau staniu. Metoda consta in pregatirea electrozilor consumabili din materiile prime: burete de titan, prealiaje sub forma de bucati, metale sub forma de benzi subtiri sau placute. Electrocul consumabil se obtine prin asamblarea cu sudura in plasma si vacuum a unor blocuri cu sectiune patrata presate din burete de titan cu adaos dozat al metalelor de aliere. In cazul aliajelor cu niobiu, acest metal se adauga in proportia necesara sub forma de benzi subtiri cu care se impacheteaza blocurile presate. Pentru a obtine un aliaj cu compozitie omogena, se executa topiri succesive in cuptor cu vid si electrod consumabil. Primul electrod consumabil este cel asamblat din materiile prime, dupa care se retopesc succesiv lingourile obtinute la prima si a doua topire.

Expunerea invenției

Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolvă invenția

Problema pe care o rezolvă invenția este obtinerea unui aliaj superelastice cu baza titan in sistemul TiNbZrTaO, cu inalta biocompatibilitate si proprietăți mecanice superioare față de

titanul comercial pur si aliajele comerciale de titan folosite în prezent pentru implanturi, utilizând un procedeu de elaborare eficient, aplicabil la scara industrială.

Bioaliajul de titan, de tip β , cu proprietati superelastice si buna rezistenta mecanica care face obiectul brevetului are în compoziție numai elemente de aliere netoxice cum sunt niobiul, zirconiu si tantalul, insumand 44 % (procente de greutate), iar continutul de oxigen este controlat in domeniul 0,1 – 0,2 % (procente de greutate). Aliajul este obținut prin procedeul de topire în vid in cuptor cu arc si electrod consumabil. Materiile prime folosite sunt titan burete, niobiu tabla subtire, zirconiu burete sau bara, prealiaj Ti-60Ta bara, TiO₂ pigment. In electrodul consumabil pentru prima topire, materiile prime sunt astfel introduse incat sa asigure omogenitatea distributiei acestora in lingoul care se va obtine. Lingoul de la prima topire este retopit in acelasi tip de cuptor, in conditii similare, pentru a imbunatati omogenitatea chimica si structurala a lingoului produs finit.

Prezentarea soluției tehnice

Aliajul care face obiectul invenției conține titan, niobiu, zirconiu si tantal într-o proporție aleasă astfel încât să îi asigure pe lângă o înaltă biocompatibilitate și proprietatile de superelasticitate corelate cu o buna rezistenta mecanica, adecvate pentru utilizarea la executia implanturilor portante. Compoziția medie de calcul a aliajului, în procente de greutate, este niobiu (Nb) 36,5 %, zirconiu (Zr) 4,5 %, tantal (Ta) 3 % si oxigen (O) 0,16 %, titan (Ti) diferenta pana la 100 %. Aliajul are compozitia medie in procente atomice Ti, 24 % Nb, 3 % Zr, 1 % Ta, 0,6 % O si satisface cerintele privind numerele cuantice medii care asigura aliajelor de titan o structura de tip β cu proprietatile mecanice dorite de superelasticitate si inalta rezistenta mecanica. Pentru acest aliaj numarul mediu de electroni de valenta (e/a = electroni/proportia de atomi) este 4,24, incadrat in valoarea medie 4,24, valoarea ordinului de legatura B_o este 2,88, situata in intervalul 2,86 – 2,90, iar energia medie a electronilor de pe orbitalului „d”, valoarea M_d este 2,45, situata in intervalul 2,43 – 2,49 [4], calculul fiind realizat cu valorile B_o si M_d pentru fiecare element din compozitia aliajului [6].

Metoda de elaborare a aliajului este topirea în vid, în cuptor cu arc si electrod consumabil.

Procedeul de elaborare a aliajului cuprinde urmatoarele faze tehnologice:

- Obținerea electrodului consumabil:
 - pregatirea materiilor prime (titan burete, niobiu tabla subtire, zirconiu burete sau bara, prealiaj Ti-60Ta bara, TiO₂ pigment) prin curatare si debitare;

- dozarea cantitatilor de materii prime conform calcului de sarja;
- pregatire electrod consumabil cilindric prin presare in portii, in care dozajul respecta compozitia aliajului;
- consolidarea electrodului astfel obtinut prin sudarea pe generatoare in instalatie de sudare cu plasma in incinta vidata;
- sudarea la un capat al electrodului a unei piese pentru legatura dintre electrod si port electrod.
- Obținere lingou de prima topire:
 - topirea electrodului consumabil in cuptor cu arc in vid, cu obtinerea unui lingou de prima topire cu diametru mai mare decat al electrodului utilizat;
 - taierea retasurii de contractie de la topire.
- Obținerea electrodului de la a doua topire
 - retopirea lingoului de prima topire, pentru imbunatatirea omogenitatii chimice si structurale; retopirea se face in aceleasi conditii ca si prima topire;
 - debitarea retasurii si a amorsei (partea de la capatul lingoului obtinuta la initierea topirii), cojirea pe generatoare pana la material curat, control defectoscopic pentru detectarea defectelor de structura (cu lichide penetrante si ultrasonic) si prelevarea de probe pentru analiza chimica.

Prezentarea avantajelor invenției în raport cu stadiul tehnicii

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Aliajul propus, din sistemul TiNbZrTaO, este constituit numai din elemente cu inalta biocompatibilitate, ceea ce asigura implanturilor executate din acest material o durata mai lunga de viata in corpul pacientilor fara efecte secundare, comparativ cu cele din otel inoxidabil sau din aliaje de titan care contin elementele toxice ca Al si/sau V.

Compozitia sa, avand in procente atomice **Ti-24Nb-3Zr-1Ta-0,6O**, cu un raport Nb/Ta = 24, diferit de a celor din acelasi sistem care au fost brevetate, cum ar fi fata de cea a aliajul TNTZO Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O [4], care are un raport Nb/Ta = 32,9 sau fata de cea a aliajelor superelastice pentru implanturi spinale [1] pentru care se revendica un raport Nb/Ta = 1,9 - 16. Compozitia aliajului propus, care in procente gravimetrice este **Ti-36,5Nb-4,5Zr-3Ta-0,16O**, are un continut de Ta apropiat de cel al aliajului TNTZO, dar mai scazut decat intervalul 4,5 - 25 % revendicat in brevetul privind aliaje din acest sistem pentru protetica [1] si un continut de oxigen mai scazut decat intervalul 0,2 - 2,5 % revendicat in brevetul privind aliaje de titan cu oxigen controlat [3]. Continutul mai redus de tantal in aliajul propus este

avantajos din punct de vedere economic, privind consumul de energie la elaborare si pretul materiilor prime, tantalul fiind un metal scump.

- Aliajul este de tip β , cu proprietati superelastice, care asigura implanturilor executate din acest material transmiterea solicitarilor mecanice la os, evitand fenomenul de ecranare care provoaca atrofierea osului, iar rezistenta mecanica buna evita aparitia particulelor fine de uzura in articulatii. Aceste caracteristici nu le au materialele metalice comerciale curente pe piata (otelul inoxidabil, aliajele in sistemul Co-Cr-Mo, titanul comercial pur si aliajele de titan cu Al si V).

- Procedul de elaborare propus, prin topire în vid, în cuptor cu arc si electrod consumabil, are avantajul posibilitatii de aplicare industrială pentru obtinerea unor lingouri cu diametre mari (500 – 600 mm). Desi procedul si tipul de utilaj pentru topire sunt cunoscute, organizarea fluxului tehnologic si succesiunea propusa a operatiilor asigura omogenitatea chimica si structurala a lingoului produs finit, precum si controlul continutului de oxigen, care contribuie la buna rezistenta mecanica a aliajului. La obtinerea aliajului, tantalul se introduce in sarja ca prealiaj Ti-60Ta, care are temperatura de topire cca. 2000 °C, mult mai scazuta decat cea de topire a tantalului care este cca. 3000 °C, reducandu-se astfel consumul de energie. Procedul de elaborare in vid a aliajului evita contaminarea cu gaze si alte impuritati a lingoului produs finit. Fata de alte brevete [5], sunt diferite la faza de realizare a electrodului consumabil alimentat la topire, obtinandu-se direct un electrod cu sectiune circulara, cu o distributie uniforma a elementelor componente, ceea ce contribuie la omogenitatea compozitiei chimice si structurale a lingoului.

Prezentarea figurilor

Figura 1 prezinta o schema cu fazele procesului tehnologic de elaborare a aliajului Ti-36,5Nb-4,5Zr-3Ta-0,16O (in greutate) prin procedul de topire in vid in cuptor cu arc si electrod consumabil.

Exemplu de realizare

Aliajul care se obtine prin procedul propus este de tip β , in sistemul TiNbZrTaO, cu compozitia chimică medie in procente de greutate Ti-36,5Nb-4,5Zr-3Ta-0,16O, continutul de oxigen fiind controlat pana la maxim 0,2 %. Aliajul cu aceasta compozitie are un modulul de elasticitate in stare turnata de 58 GPa. si o rezistenta mecanica de 670 MPa.

Procedul de elaborare a aliajului Ti-36,5Nb-4,5Zr-3Ta-0,16O

Fazele tehnologice ale procedului de obtinere a aliajului

- Obținerea electrodului consumabil cuprinde următoarele operații:
 - pregătirea materiilor prime (titan burete, niobiu tabla subtire, zirconiu burete sau bara, prealiaj Ti-60Ta bara) prin curățare și debitare;
 - dozarea prin cântărire a materiilor prime conform calculului de sarcină;
 - presarea electrozilor pentru topire;
 - consolidarea electrodului prin sudarea pe generatoare în instalație de sudare cu plasma în încălțată vidată.
- Obținere lingou de primă topire în cuptor cu arc în vid:
 - încărcarea electrodului în cuptorul de topire;
 - vidarea instalației;
 - topirea electrodului;
 - răcirea în vid a aliajului solidificat;
 - extragerea lingoului de primă topire;
 - debitarea rețasurii de contractie.
- Obținerea electrodului de la a doua topire în cuptor cu arc în vid:
 - obținerea electrodului pentru rețopire prin sudarea a doua lingouri de primă topire;
 - încărcarea electrodului în cuptor pentru rețopire;
 - vidarea instalației;
 - rețopirea pentru omogenizarea compoziției;
 - răcirea în vid a lingoului rețopit;
 - extragerea lingoului rețopit.
- Conditionarea lingoului produs finit și controlul calității:
 - control defectoscopic (cu lichide penetrante și ultrasonic);
 - debitare capete și strunjire pe generatoare până la material curat;
 - prelevarea probelor și caracterizarea chimică a materialului obținut.

Materii prime

Destinația sa specială, pentru aplicații medicale, impune un conținut redus de impurități în aliaj, care se poate obține utilizând materii prime de înaltă puritate, care să respecte următoarele cerințe de calitate:

- titan burete cu compoziția conform ASTM B299-13;
- niobiu comercial nealiat cu compoziția conform ASTM B393 – 09e1 grad R04210 tip 2; tabla cu grosime maximă 1mm;

- zirconiu burete cu compozitia conform ASTM B 349-09 sau zirconiu metalic, 99,6 % cu compozitia: 0,01 % Fe, 0,035 % Si, 0,03 % Mo, 0,05 % W, 0,01 % Ti, 0,02 % Ni, 0,02 % O₂, 0,01 % C, 0,0015 % H₂, 0,01 % N₂, 0,2 % Nb, rest zirconiu; bare subtiri;
- prealiaj Ti-60Ta pentru aplicatii medicale; bare subtiri;
- TiO₂ pigment, 99,9 % TiO₂, cu 40 % oxigen; pulbere.

Echipamente

Operatiile tehnologice principale ale procedului propus necesita urmatoarele echipamente:

- Presa hidraulica pentru presare electrozi, cu forta specifica de presare 5,7 - 9 bar/dm²;
- Instalatie de sudare cu plasma pentru consolidare electrozi presati, incinta inchisa, atmosfera de argon 250 - 350 torr;
- Cuptor de topire cu arc in vid si electrod consumabil, vid 10⁻² - 10⁻³ torr, temperatura maxima de lucru 2500°C, creuzete din aliaj CuZr racit cu apa;
- Pentru pregatirea si dozarea materiilor prime, precum si pentru conditionarea lingourilor sunt necesare echipamente de uz general pentru aceste operatii (echipamente de debitare ca ferastrau, foarfeca, dalta etc, strung).

Descrierea procesului si parametrii tehnologici

Materiile prime care necesita pregatire sunt Nb, Zr, prealiaj Ti-60Ta. Metalele sub forma de tabla sau bare subtiri se debiteaza in bucati cu dimensiunile de maxim 10 x 5 x 5 mm si se degreseaza in solventi organici volatili (acetona) pentru indepartarea eventualelor urme de grasimi superficiale ce ar putea afecta calitatea atmosferei de protectie din incinta cuptorului si in acelasi timp calitatea aliajului topit.

Dozarea materiilor prime sa face prin cantarire in portii de 40 kg, corespunzator compozitiei de calcul a aliajului, considerand o pierdere la elaborare pentru titan de 5 % (prin evaporare la topire). Celelalte elemente (Nb, Zr, Ti-Ta) care in conditii de vid au tensiuni de vapori mai mari decat titanul, nu inregistreaza pierderi la topire si nu necesita adaosuri suplimentare la dozare.

Adaosul de TiO₂ pigment pentru controlul continutului de oxigen in compozitia aliajului se dozeaza tinand seama si de aportul de oxigen din materiile prime metalice utilizate.

Portiile de materii prime cantarite se alimenteaza in matrita preseii hidraulice pentru realizarea electrozilor destinati topirii in cuptorul cu arc in vid. Pentru o distributie uniforma a elementelor de aliere in electrodul presat alimentarea acestora in matrita preseii se face in fiecare portie in urmatoarea ordine: burete de titan (cca. $\frac{1}{2}$ din cantitate), niobiu metalic (cca. $\frac{1}{2}$ din cantitate), zirconiu metalic sau burete, prealiaj Ti-Ta, TiO₂, niobiu metalic (restul) si burete de titan (restul).

Se obtin bare presate cu diametru 350 mm si lungime maxima 3025 mm, utilizati ca electrozi consumabili la topire.

Electrozii obtinuti se ambaleaza in containere in atmosfera de argon, pentru evitarea impurificarii cu gaze din atmosfera si se transporta la instalatia de sudare.

Pentru consolidarea electrozilor presati se impune executarea a trei cordoane longitudinale de sudura pe generatoare, decalate la 120°. Sudura in plasma se realizeaza in atmosfera de argon, nivelul de vacuum de cca. 250 – 350 torr din incinta de sudura fiind mentinut cu pompe de vid care asigura evacuarea gazelor. Electrodul rezultat se raceste in instalatia de sudura in atmosfera de argon.

Electrodul consolidat cu diametrul de 350 mm, se topeste in cuptorul cu arc in vid cu electrod consumabil, in creuzet cu diametru 440 mm la o presiune a gazelor remanente de 10^{-2} - 10^{-3} torr in incinta de topire, cu un current de 15 kA, la o putere de 450 kW. Agitarea aliajului lichid pentru omogenizarea compozitiei se realizeaza in campul magnetic creat de bobina de inductie a cuptorului. Dupa topire lingoul de aliaj se raceste cu apa din circuitul de racire a creuzetului, mentinand vidul.

Lingoul racit se evacueaza din cuptor si se debiteaza capetele (amorsa si retasura de contractie), dupa care se incarca din nou in cuptor pentru retopirea care realizeaza omogenizarea avansata a compozitiei.

Retopirea se face in aceleasi conditii si la aceiasi parametrii ca si prima topire, utilizand un creuzet cu diametru mai mare decat al lingoului de prima topire, respectiv 500 mm.

Lingoul racit se evacueaza din cuptor. Se efectueaza control defectoscopic cu lichide penetrante si ultrasonic pentru detectarea golurilor si porilor din structura lingoului. Se debiteaza capetele (amorsa si retasura de contractie), se strunjeste pe generatoare 3-5 mm pe raza pana la material curat. Se preleveaza probe pentru analiza compozitiei chimice.

Analiza chimica a aliajului obtinut



Compozitia rezultata se determina prin analiza chimica prin spectrometrie de emisie optica in plasma, cu plasma cuplata inductiv (ICP - OES).

Analiza chimica a aliajului Ti-36,5Nb-4,5Zr-3Ta-0,16O (in procente de greutate)

Elementul	%
Niobiu	36,45 -36,55
Zirconiu	4,45 – 4,55
Tantal	2,95 – 3,05
Oxigen	0,15 – 0,17
Titan	rest

REVEDICĂRI

Procedeu de obținere bioaliaj de titan cu proprietati superelastice pentru implanturi portante

Procedeu de obținere a unui bioaliaj de titan cu proprietati superelastice pentru implanturi portante caracterizat prin aceea ca:

1. Aliajul care se obtine prin procedeul propus este de tip β , din sistemul **TiNbZrTaO**, contine elemente care au o buna biocompatibilitate, are compoziția chimică medie in procente de greutate **55,84 % Ti, 36,5 % Nb, 4,5 % Zr, 3 % Ta, 0,16 % O**, continutul de oxigen fiind controlat, si are in stare turnata modulul de elasticitate de 58 GPa iar rezistenta mecanica de 670 MPa.

2. Procedeul de elaborare a aliajului pe bază de titan cu compoziția chimică conform revendicării 1 cuprinde urmatoarele faze tehnologice: pregătirea si dozarea materiilor prime care intra in compozitia aliajului - titan burete, niobiu tabla subtire cu grosime de max 1mm, zirconiu burete sau bara, prealiaj Ti-60Ta bara subtire -, presarea in portii a materiilor prime dozate conform calculului de sarja, pentru obtinerea unui electrod presat constituit din materiile pregatite si adaos de TiO₂ pigment, consolidarea electrodului astfel obtinut prin sudarea pe generatoare in instalatie de sudare cu plasma in incinta vidata, topirea electrodului in cuptor cu arc in vid si obtinerea unui electrod de prima topire cu diametru mai mare decat al electrodului presat, taierea retasurii de contractie, retopirea lingoului de prima topire pentru imbunatatirea omogenitatii chimice si structurale, taierea retasurii, cojirea pe generatoare a lingoului de la a doua topire pana la material curat, prelevarea de probe pentru analiza chimica, control ultrasonic pentru detectarea defectelor de structura.

3. Controlul continutului de oxigen in aliajul cu compozitia conform revendicarii 1 se face pe baza calcului compozitiei aliajului, avand in vedere aportul de oxigen adus de titan si elementele de aliere si completarea in functie de necesitati cu o cantitate de TiO₂ dozata in portiile de la presarea electrodului pentru prima topire.

2

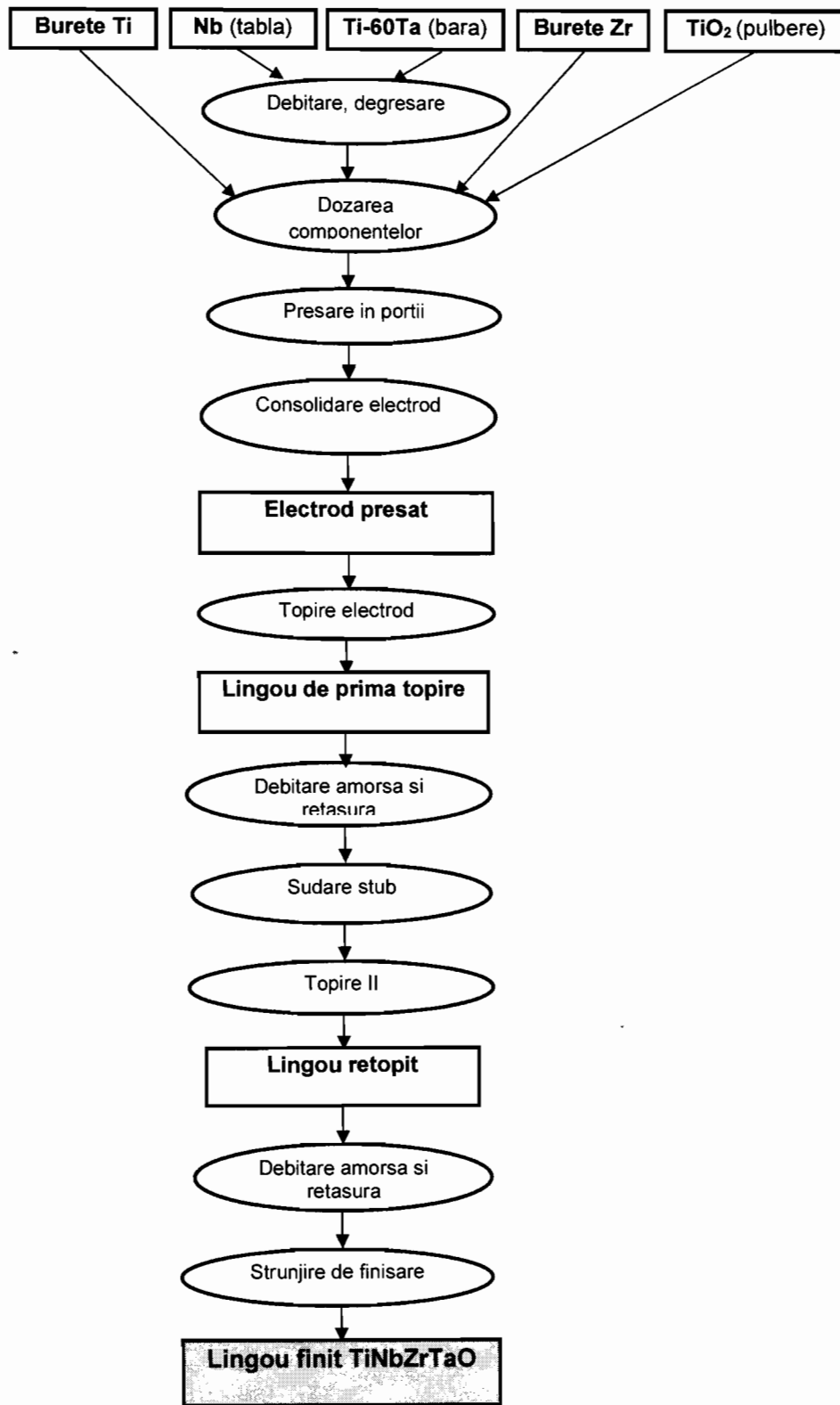


Figura nr. 1 - Schema fluxului tehnologic de obtinere a aliajului superelastice TiNbZrTaO

