



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00363**

(22) Data de depozit: **13/06/2017**

(41) Data publicării cererii:
28/12/2018 BOPI nr. **12/2018**

(71) Solicitant:
• **R&D CONSULTANȚĂ ȘI SERVICII SRL,**
STR.MARIA GHICULEASA, NR.45,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **DAN IOAN, STR. BUZEȘTI NR.61, BL.A 6,**
ET.8, AP.55, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **ALIAJ TIP GUM PE BAZĂ DE TITAN CU CONȚINUT
DE ELEMENTE CU BIOCOMPATIBILITATE RIDICATĂ,
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un aliaj tip Gum pe bază de titan, având în compoziție elemente cu biocompatibilitate ridicată, utilizat pentru realizarea implanturilor portante, și la un procedeu de obținere a acestuia. Aliajul conform invenției are în compoziție 100% elemente cu biocompatibilitate ridicată exprimate în procente în greutate, după cum urmează: 63,53% Ti, 31,70% Nb, 6,21% Zr, 1,40% Fe și 0,16% O. Procedeu conform invenției constă în cântărirea și topirea cantităților nominale stabilite de Ti, Zr, Nb și Fe într-un cuptor cu creuzet rece, în levitație, elementele fiind introduse în ordinea descrescătoare a punctului de topire, vidarea și realizarea atmosferei de argon din incinta de topire,

după care, prin creșterea puterii cuptorului se topește aliajul, la o temperatură apropiată de 2000°C, urmată de turnarea gravitațională în lingotieră realizată prin reducerea bruscă a puterii cuptorului, răcirea lingoului în atmosferă controlată timp de 15 min, extragerea lingoului din lingotieră și retopirea acestuia în condiții similare primei topiri în atmosferă vidată și protejată cu argon, la o temperatură de 2000°C, urmată de turnarea gravitațională în lingotieră, realizată prin reducerea bruscă a puterii cuptorului, răcirea lingoului în atmosferă controlată și extragerea lingoului final din lingotieră.

Revendicări: 3



DESCRIERE

Aliaj tip Gum pe baza de titan cu continut de elemente cu biocompatibilitate ridicata si procedeu de obtinere

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2017 el 363
Data depozit 13-06-2017

Domeniul tehnic la care se refera inventia

Inventia se refera la un aliaj tip *Gum* pe baza de titan avand in compozitie elemente cu biocompatibilitate ridicata si la procedeul de obtinere al aliajului. Aliajul rezultat, cu o compozitie chimica originala, este destinat aplicatiilor in ortopedie, pentru executia de implanturi portante.

Materialele de implant sunt produse cu grad înalt de complexitate, cu caracteristici biologice, mecanice și tehnologice specifice domeniului de aplicație, care trebuie să respecte norme de calitate stricte pentru a nu afecta sănătatea pacienților. Biomaterialele trebuie să aibă caracteristici speciale, cum sunt o excelentă rezistență la oboseală, rezistență la întindere, rezistență mare la coroziune și uzură, modul de elasticitate cu valoare mică, duritate bună, densitate mică, biocompatibilitate ridicata.

Aliajul supus brevetarii este astfel proiectat incat sa aiba compatibilitate biochimică si biomecanică ridicate, respectiv proprietăți mecanice avansate, iar printr-un tratament de prelucrare termo-mecanica avansata sa-si poata imbunatati semnificativ proprietatile mecanice si structurale si, de asemenea, sa permita tratamente de imbunatatire a topografiei suprafetei, cu consecinte pozitive in ceea ce priveste biocompatibilitatea si osteointegrarea.

Prezentarea stadiului cunoscut al tehnicii din domeniul respectiv

Pe plan mondial, în implantologie se urmărește utilizarea unor materiale cu caracteristici biologice, biomecanice și de biosecuritate cât mai performante, cele din aliaje de titan prezentand avantaje atat in ceea ce priveste reducerea riscurilor asupra pacientilor in timpul si dupa interventiile medicale, cat si ca eficacitate si biocompatibilitate cu țesutul uman. Cercetarea pentru obtinerea de materiale noi sau de imbunatatire a proprietatilor materialelor existente a fost si este abordata de institute, universități si firme producatoare din USA, Japonia, China și tari ale UE, care au dezvoltat studii teoretice si cu caracter aplicativ, incercand sa raspunda noilor cerinte din domeniu. In ultima perioada, pentru executia implantelor medicale au fost dezvoltate aliaje de titan $\alpha+\beta$ fara continut de vanadiu (Ti6Al7Nb, Ti5Al2,5Fe, Ti6Al6Nb1Ta, Ti5Al3Mo4Zr), aliaje de tip super β (Ti13Nb13Zr) si aliaje de tip β (Ti15Mo5Zr3Al, Ti12Mo6Zr2Fe, Ti15Mo, Ti15Mo3Nb3Al0,2Si, Ti15Mo3Nb3Al0,3O).

Pasivarea naturala a biomaterialelor cu baza titan, pe suprafata carora se formeaza un film dens si coerent cu substrat metalic, de grosime nanometrica, compus in principal

din TiO_2 , determina o aparenta bioactivitate a acestora. Totuși, răspunsul țesutului gazda nu este întotdeauna cel așteptat, motiv pentru care depunerea pe suprafața implanturilor a unor pelicule biocompatibile sau straturi subțiri din ceramici bioactive (materiale care sunt mai puțin susceptibile la degradare electrochimică) în vederea osteointegrării implanturilor și pentru crearea de interfețe stabile implant / țesut constituie o direcție nouă în cercetarea mondială. Grosimea, compoziția chimică, structura, morfologia și topografia filmelor superficiale ale implanturilor afectează viteza de creștere, orientarea și tipul proteinelor specifice celulelor osoase sau a altor tipuri de celule. În acest sens, se cercetează mai multe cai de îmbunătățire a topografiei suprafeței implanturilor din biomateriale cu bază titan prin tratamente superficiale de tip anodizare, electropolizare, pasivare sau oxidare și prin tehnica acoperirilor bioactive prin metode electrochimice, sol-gel, pulverizare urmată de depunere sau sinterizare.

De mare actualitate în prezent este Deformarea Plastică Severă (SPD), prin care se obțin metale și aliaje cu microstructură specială - cu structură microcristalină (MC), cu granulație ultrafină (UFC) sau chiar cu dimensiuni (de grăunte sub 100 nm) nanocristaline (NC). Interesul pentru acest domeniu a crescut semnificativ odată cu reușita obținerii unor proprietăți ale materialelor cu totul speciale, ca de exemplu creșterea rezistenței la tracțiune în condiții de exploatare severe, sau creșterea ductilității. Dacă în anii '80 ai secolului trecut se efectuau primele încercări de obținere a materialelor UFC sau NC prin metode de SPD la nivel de laborator, rezultatele spectaculoase obținute au făcut posibilă o trecere relativ rapidă la producția pe scară mai largă, astfel încât putem vorbi astăzi de mai multe tehnici SPD, unele dintre ele disponibile la nivel industrial.

Titanul și aliajele de titan, datorită proprietăților pe care le au, tind să înlocuiască, în majoritatea aplicațiilor, materialele clasice. Utilizarea noilor materiale a fost precedată de un volum considerabil de experimente de cercetare și testare clinică pe animale. Titanul și aliajele sale s-au impus pentru că posedă caracteristici optime care se cer materialelor pentru implanturi și anume:

- rezistență foarte bună la coroziune;
- biocompatibilitate;
- proprietăți mecanice și rezistență la oboseală excelente;
- tenacitate;
- modul de elasticitate scăzut;
- rezistență satisfăcătoare la uzură;
- preț accesibil.

Titanul și aliajele pe bază de titan au multiple utilizări în tehnica implanturilor fiind folosite pentru lucrări în stomatologie, chirurgia facială a maxilarelor, ortopedie, chirurgia

cardiovasculara, chirurgia coloanei vertebrale. În marea majoritate a acestor aplicații se utilizează aliajul TiAl6V4 și, mai nou, aliajul Ti6Al7Nb. S-a demonstrat că aliajul Ti6Al4V se comportă prost la fricțiune, întrucât particule rezultate din uzură au fost adesea detectate în țesuturile și organele asociate implantului din titan. Studiile arată, de asemenea, că particule de TiAl6V4 au fost cauza unor inflamații, fiind implicate în osteoliză. Ca urmare a semnalelor referitoare la toxicitatea vanadiului și la efectul negativ asupra organismului uman al prezentei unei concentrații de ioni de aluminiu, au fost dezvoltate numeroase cercetări aprofundate în UE, în USA, dar mai ales în China și Japonia privind influența prezentei unora dintre elementele de aliere ale titanului asupra celulelor osteoblaste și fibroblaste din țesuturile învecinate implantelor, adică de la interfața implant / țesut. Aceste cercetări au demonstrat că elemente precum nichelul și vanadiul sunt toxice, având un caracter cancerigen și că aluminiul are o relație cauzală cu neurotoxicitatea și demența senilă de tip Alzheimer.

Din punct de vedere al proprietăților mecanice, cea mai importantă problemă este aceea a diferenței semnificative dintre valorile modulelor de elasticitate ale țesutului osos și biomaterialului pe bază de titan. Aceste diferențe, prin așa-numitul fenomen de *ecranare* a solicitării mecanice, determină un proces de remodelare osoasă necorespunzător care, în final, determină distrugerea integrității ansamblului țesut osos-implant. Simulările cu element finit au sugerat că un material cu un modul de elasticitate mai mic poate determina o distribuție mult mai apropiată de cea normală a tensiunilor mecanice în țesutul osos înconjurător. Aliajele cum ar fi Ti6Al4V, care se caracterizează printr-o fracție volumică ridicată a fazei α cu rețea cristalină *hcp*, distribuită într-o matrice de fază β cu rețea cristalină *cvc*, are un modul de elasticitate de circa 110 GPa. Această valoare este mult mai mare decât cea a țesutului osos, care este cuprinsă între 10 și 40 GPa, în funcție de structura internă a țesutului osos. O diferență atât de mare între modulele de elasticitate provoacă o încărcare mecanică a țesutului osos diferită de cea fiziologic normală. O încărcare mecanică insuficientă determină în timp resorbția țesutului osos înconjurător (fenomenul de *ecranare* mecanică) și distrugerea stabilității ansamblului țesut osos-implant.

Din 2003 a apărut un nou grup de aliaje de titan β superelastice de tip *Gum Metal*. Dezvoltarea acestor aliaje este de mare interes științific și tehnic, datorită proprietăților lor speciale. Compoziția lor aparține aliajelor de Ti tip β și este exprimată ca Ti (Ta, Nb, V) + (Zr, Hf, O). Aliajele *Gum* prezintă, la temperatura camerei, multifuncționalitate mecanică excelentă: modul de elasticitate longitudinal foarte scăzut (modulul lui Young 60-70 GPa), comportament elastic neliniar, o limită de elasticitate extinsă, rezistență la tracțiune foarte mare (> 1 GPa), comportament superplastic din punct de vedere al deformabilității,

comportament tip Invar în ceea ce privește dilatarea termică, respectiv comportament tip Elinvar pentru dependența de temperatură a modulului de elasticitate. Proprietățile unice ale aliajelor *Gum* provin din ciudata lor nanostructură. După o deformare plastică severă la rece nu se observă dislocații sau cristale maclate, aceasta se transformă într-o structură stratificată tip "marmură" cu domenii discret tensionate și rețea cristalină puternic curbată. Se estimează că deformarea plastică se desfășoară după un mecanism de deformare complet diferit față de cel al altor materiale metalice. Aliajul *Gum* este considerat în prezent ca fiind biomaterialul ideal pentru dispozitive medicale avansate, în special pentru implanturi ortopedice, datorita proprietatilor sale unice, fiind primul aliaj care combină modulul elastic extrem de scăzut (apropiat de cel al osului uman) cu rezistența extrem de mare, caracteristici imposibil de obținut la materialele metalice tradiționale.

În continuare se prezintă câteva date referitoare la unele patente din domeniu.

Patentul nr 4857269 înregistrat în Statele Unite, se referă la oportunitatea de a obține un modul de elasticitate scăzut pentru aliaje utilizate la execuția dispozitivelor medicale. Acest brevet descrie un aliaj de titan constând dintr-o sumă de până la 24 de procente în greutate de stabilizatori beta Mo, Ta, Nb și Zr, cu următoarele condiții:

- când molibdenul este cuprins în compoziția aliajului, să fie într-o proporție de cel puțin 10 procente din greutatea acestuia;
- când este prezent zirconiu, să se regasească într-un procent de 10 - 13 % din greutatea aliajului;
- zirconiu conținut să aibă între 5 și 7 % în greutate aliajului.

În plus, aliajele de titan ar trebui, de asemenea, să conțină până la 3 procente în greutate stabilizatori beta selectați dintre elementele Fe, Mn, Cr, Co și Ni.

Hoars și Mears (1966) și Pourbaix (1984), pe baza stabilității electrochimice a elementelor, au sugerat utilizarea Ti, Nb, Zr și Ta drept constituenți elementari pentru obținerea unor aliaje cu rezistență la coroziune îmbunătățită. Într-un efort de a îmbunătăți proprietățile de rezistență la coroziune a aliajului de titan și de a reduce modul de elasticitate, Davidson și Kovacs (Patent SUA nr. 5169597) au dezvoltat o gamă de aliaje de titan, cu destinația pentru execuția de implanturi medicale, având 10-20 % greutate Nb, sau 30-50 % greutate Nb și 13 -20 % greutate Zr, sau suficient de mult Nb și / sau Zr care să acționeze ca un stabilizator beta (Patent SUA nr. 5545227). Exemplul cel mai elocvent pentru această gamă de aliaje este cel având compoziția Ti-13Nb-13Zr.

Tantalul, de asemenea, poate fi folosit ca un înlocuitor pentru niobiu în cazul în care suma Nb și Ta este de 10-20 sută din greutatea aliajului.

Unii cercetători, cum ar fi IA Okazaki, Tateishi T. și Y. Ito, au propus pentru execuția de dispozitive medicale aliaje având compoziții similare, cum ar fi Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd

și variațiile de tip Ti-5Zr-8Nb-2Ta-10-15-Zr-4-8-Nb-2-4Ta, Ti-10-20Sn-4-8Nb-2Ta-0.2Pd, Ti-10-20Zr-4-8Nb-0.2Pd.

Primul aliaj *Gum* a fost dezvoltat la Toyota Central R & D Lab. Inc, fiind primul aliaj care combină modulul Young extrem de mic cu rezistența foarte mare la tracțiune. Aliajele *Gum* sunt materialele ideale pentru implanturi medicale, capabile să reziste la sarcini mari, datorită proprietăților lor mecanice speciale și datorita lipsei din compozitia lor a elementelor nesigure pentru corpul uman. Nb, Ta și Zr sunt considerate ca fi cele mai sigure elemente de aliere pentru Ti. Până în prezent, cercetările au un rezultat clar cu privire la compatibilitatea biochimică a acestor metale care ar putea fi folosite în aliaje biomedicale în condiții de deplină siguranță.

Bioaliajele tip *Gum* studiate pana in prezent sunt plasate în gama compozițională Ti-Nb-Ta-Zr-O. Compozitiile cunoscute de aliaje de titan superelastice sunt: Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (%gr), Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-1.2O (%at) / TNTZO, echivalent Ti-36Nb-2Ta-3Zr-0.3O (%gr), Ti-24-Nb-4Zr-8Sn (%at).

Aliajele de titan au duritate mai mică decât, de exemplu, aliajele Co - Cr sau aliajele din oțel inoxidabil. Pentru eliminarea acestei deficiente, s-au studiat mai multe metode de durificare a aliajelor de titan, în primul rând prin tratamente de suprafață dar și prin tratamente termo-mecanice care să asigure transformări în toată masa aliajului. La suprafața aliajului se poate obține un strat de oxid sau de nitrură (prin difuzie sau prin implantare ionică) cu o duritate foarte ridicată, așa cum se arată în patentele SUA nr. 5372660, 5282852, 5370694 și 5496359 respectiv 5498302 și 5334264.

Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolva invenția

Noutatea se referă la compoziția propusă pentru aliajul pe baza de titan, care face obiectul brevetului, adică la conținutul de metale din compoziția acestuia și la procedeul de obținere a aliajului.

Aliajul are o compoziție chimică originală, conține elemente cu biocompatibilitate ridicată, eliminând orice posibilitate de apariție a produșilor toxici de coroziune în zona de contact a materialului cu țesuturile umane. O serie de cercetări citologice asupra unor culturi de celule vii au arătat că, din cele cca. 70 de metale din sistemul periodic, doar 5 sunt tolerate de către celule (fără a avea loc o încetinire a funcțiilor și dezvoltării acestora). În ordine, sunt astfel considerate ca netoxice Ti, Ta, Zr, Pt și limitat Nb. Cercetările au mai arătat că Ti, Nb, Zr, Pd și Ta sunt elemente cu citotoxicitate scăzută ce au demonstrat o excelentă biocompatibilitate și care favorizează dezvoltarea vascularizației vitale în țesut.

Aliajul supus brevetării este astfel proiectat încât să aibă compatibilitate biochimică și biomecanică ridicate, respectiv proprietăți mecanice avansate, iar printr-un tratament de prelucrare termo-mecanică avansată să-și poată îmbunătăți semnificativ proprietățile

mecanice si structurale si, de asemenea, sa permita tratamente de imbunatatire a topografiei suprafetei, cu consecinte pozitive in ceea ce priveste biocompatibilitatea si osteointegrarea.

Referitor la procedeul de obtinere al aliajului *Gum* pe baza de titan cu continut de elemente avand biocompatibilitate ridicata, problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in aceea ca sinteza acestuia se realizeaza in cuptor de topire cu creuzet rece (in levitatie), in atmosfera controlata, ceea ce impiedica impurificarea sa si ii asigura o omogenitate foarte ridicata.

Expunerea inventiei

Cerintele legislatiei si standardelor europene si nationale din domeniu materialelor pentru dispozitive medicale implantabile reliefeaza faptul ca un biomaterial ideal pentru inlocuirea oaselor si a elementelor de legatura si executia oricaror elemente de protezare trebuie sa aiba caracteristici speciale, cum sunt o excelenta rezistenta la oboseala, rezistenta la intindere, rezistenta buna la coroziune si uzura, modul de elasticitate cu valoare mica, duritate buna si densitate mica. Mai mult decat atat, biocompatibilitatea ridicata reprezinta o proprietate importanta pentru comportarea implantului in corpul uman.

Succesul pe termen lung al biomaterialelor cu baza titan utilizate in aplicatii medicale este determinat de compozitia acestor biomateriale, respectiv de tipul si gradul de toxicitate al metalelor ce se aliaza cu titanul, de caracteristicile fizico-mecanice si de capacitatea acestor materiale de a favoriza osteointegrarea implantului fabricat din ele.

Cand se ia in considerare longevitatea clinica a unui implant, rezistenta sa la uzura este una dintre cele mai importante caracteristici care trebuie studiate. Sunt multe tipuri de procese de uzura, incluzand uzura prin abraziune, frecare, coroziune, oboseala, adezivitate si posibil prin atac corosiv. Prin prezenta in aliajul cu baza titan a zirconiului si niobiului s-a urmarit cresterea rezistentei la uzura, evitandu-se pe aceasta cale antrenarea de particule fine de biomaterial in fluidele biologice, asa cum se intampla in cazul materialelor cu rezistenta mica la uzura (Ti 6Al 4V-ELI).

In afara de rezistenta la uzura, foarte importante sunt pentru aceste biomateriale rezistenta la tractiune si duritatea. De asemenea, pentru materialele implantabile pe termen lung, rezistenta la oboseala este o caracteristica esentiala, cea mai importanta proprietate a unui material de implant dupa compatibilitatea biochimica, materialul trebuind sa prezinte valori ale rezistentei la oboseala de 700 – 800 MPa la 10^8 cicluri. Aliajul supus brevetarii prezinta valori ridicate pentru aceste caracteristici.

O caracteristica fizica foarte importanta pentru materiale in general si pentru biomateriale in special este modulul de elasticitate. El reflecta capacitatea de deformare elastica a materialului cand materialul este supus la o sarcina externa. Diferite metale sau

aliaje pot diferi ca modul de elasticitate de la valoarea scăzută de 40 GPa (ex: la Mg, Sn, Zn și aliajele lor), până la mai mult de 200 GPa (pentru oțel inoxidabil și superaliaje).

Cercetări dezvoltate recent asupra proprietăților elastice ale unor biomateriale cu bază titan multicomponente, nanostructurate, evidențiază faptul că modulul lui Young pentru aceste materiale depinde în foarte mare măsură de detaliile obținerii lor și de tratamentul termic. Această comportarea poate fi explicată prin microstructura de compozit a acestor materiale și prin modificările în matricea nanostructurată ca urmare a tratamentului termic.

În ceea ce privește compoziția elementală, cercetările au arătat că deși titanul este un material cu biocompatibilitate ridicată, alierea lui cu diferite elemente pentru creșterea caracteristicilor mecanice nu este totdeauna benefică. Este cazul nichelului, vanadiului sau al aluminiului (prezent aproape în toate aliajele de titan). Numeroase studii de coroziune ale implantelor chirurgicale *in vivo* și *in vitro* au stabilit relația între rezistența la polarizare și tipul de reacție a țesutului pentru diferite metale pure și aliaje. Cobaltul, nichelul, cuprul și vanadiul au fost clasificate ca fiind grupul elementelor care produc infecții la implantare (toxice). Aluminiul, molibdenul, argintul, aurul, oțelul inoxidabil, aliajele de cobalt turnate sau prelucrate au fost clasificate ca grup de materiale cu efect de încapsulare a implanturilor. Cercetările au arătat, de asemenea, că Ti, Nb, Zr, Pd și Ta sunt elemente cu citotoxicitate scăzută ce au demonstrat o excelentă biocompatibilitate și care favorizează dezvoltarea vascularizației vitale în țesut. Nb, Ta, Ti și Zr au fost calificate ca fiind metale cu înaltă pasivare. Ti, Zr, Sn, Nb și Ta eliberează numai cantități mici de ioni în fluidele biologice și, prin urmare, nu au nici un efect asupra vitezei relative de creștere a celulelor.

Având în vedere cele prezentate mai sus, compoziția aliajului care face obiectul brevetului de față conține, pe lângă titan, numai elemente necitotoxice (Nb, Zr, Fe, O), care să nu afecteze biocompatibilitatea acestuia și, prin urmare, să asigure creșterea și proliferarea celulelor la interfața implant / țesut dar care să îndeplinească și cerințele privind parametrii cuantici specifici aliajelor tip *Gum*.

În ultimul deceniu, dezvoltarea unor noi aliaje tip *Gum* cu modul elastic scăzut și rezistență mecanică înaltă, a trecut de la studii bazate pe încercări experimentale, la metode de proiectare care utilizează calcule teoretice. Primele abordări teoretice pentru proiectarea aliajelor de titan β s-au efectuat pe baza calculului orbitalelor moleculare ale structurilor electronice (asa-numită metodă variational discretă cluster X, metoda DV- X_i). Apoi a fost elaborată metoda pseudo potențialului în cadrul unei aproximări cu gradient generalizat al teoriei funcției densității (metoda DV- $X\alpha$), care poate prezice cu acuratețe modulul elastic prin calcularea constantelor elastice (c_{11} , c_{12} , c_{44}) ale aliajelor binare Ti-X în care $X = V$, Nb, Ta, Mo și W. Din rezultatele calculului s-a constatat că (c_{11} - c_{12}) se

coreleaza cu numarul mediu de electroni de valenta (e/a) ai aliajului. De exemplu, in Ti - 25 % at Nb, care are e/a 4,25, anizotropia elastica este semnificativa si modulul elastic in (001), modulul de forfecare in lungul (011) pe {011} si in lungul (111) pe {011} precum si in lungul (111) pe {011}, {112} sau {123} prezinta valoare foarte mica. Aceasta coincide cu rezultatul ($C_{11}-C_{12}$) apropiat de zero, cand e/a este aproape de 4,24. Rezultatul indica, de asemenea, ca modulul elastic al aliajelor binare policristaline, care este calculat din constantele elastice ale monocristalului, atinge valoare minima la un e/a de cca. 4,24. De aceea, se considera ca valoarea e/a de 4,24 este una dintre cele mai importante cerinte pentru proiectarea unui aliaj de titan cu modul elastic scazut.

S-au realizat investigatii experimentale cu elemente din grupele a IV-a si a V-a care imbunatatesc rezistenta mecanica a aliajului fara sa mareasca modulul elastic. Prin calcule bazate pe metoda DV-X α , modificarea "ordinului de legatura" (valoarea de legatura B_o) si a nivelului de energie de pe orbitalul electronic "d" (valoarea M_d), mentinand valoarea numarului mediu al electronilor de valenta ai aliajului $e/a = 4,24$, s-a determinat urmatoarea combinatie optima a celor trei numere care se refera la structura atomilor elementelor componente ale aliajului: $e/a = 4,24$, $B_o = 2,87$ si $M_d = 2,45$ la care se intrunesc proprietatile unice specifice aliajelor *Gum*.

Au fost calculati parametrii teoretici B_o (ordinul de legatura) si M_d (energia medie a orbitalului "d") pentru diferite elemente si s-a realizat modelarea aliajelor in ceea ce priveste interactiunea dintre titan si elementele de aliere, considerand un cluster de 14 atomi de titan care inconjoara un element de aliere cu structura cubica cu volum centrat. Pentru calculul parametrilor caracteristici aliajului, valorile specifice elementelor de aliere din compozitia acestuia (e/a , B_{oi} si respectiv M_{di}) trebuie ponderate cu fractia (x_i) de procente atomice a fiecarui element:

$$e/a = \sum e/a_i \cdot x_i$$

$$B_o = \sum B_{oi} \cdot x_i$$

$$M_d = \sum M_{di} \cdot x_i$$

In tabelul nr. 1 se prezinta valorile parametrilor atomici pentru diverse elemente care pot intra in componenta aliajelor tip *Gum*.

Tab. nr. 1 -Parametrii atomici ai elementelor care pot intra in componenta aliajelor *Gum*

Elementul	B_o	M_d (eV)
Ti	2,790	2,447
Nb	3,099	2,424
Zr	3,086	2,934
Hf	3,110	2,975
Ta	3,144	2,531
Mo	3,063	1,961
Fe	2,651	0,969

Proprietatile unice constand in modul elastic scazut, rezistenta mecanica mare si proprietati superioare de prelucrare la rece, apar numai atunci cand toate numerele "magice" $e/a = 4,24$, $Bo = 2,87$ si $Md = 2,45$ sunt satisfacute simultan.

Limitele de variatie a parametrilor atomici ai aliajelor tip *Gum* sunt:

$e/a = 4,23 - 4,24$ (4,3) cu valoarea optima 4,24;

$Bo = 2,86 - 2,9$ cu valoarea optima 2,87;

$Md = 2,43 - 2,49$ cu valoarea optima 2,45.

Compozitia aliajului pentru care s-a dezvoltat procedeul de obtinere de fata este cea din tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2 - Compozitia aliajului Gum

Compozitia aliajului Gum	
% greutate	% atomice
Ti 31,7Nb 6,21Zr 1,4Fe 0,16O	Ti20Nb4Zr1.5Fe0.6O

Verificarea incadrarii acestui aliaj in parametrii specifici aliajelor tip *Gum* s-a facut cu datele din tabelul nr. 3, utilizand valorile Bo si Md ai parametrilor elementelor din tabelul nr. 1, greutatea atomica din tabelul lui Mendeleev si numarul electronilor de valenta conform structurii atomilor respectivi.

Tabelul nr. 3 - Parametrii aliajului Gum

Elemente componente	Greutate atomica	e/a	Bo	Md (eV)	% at
Ti	48	4	2,79	2,45	73,9
Nb	93	5	3,099	2,42	20,0
Zr	91	4	3,086	2,93	4,0
Fe	56	6	2,65	0,97	1,5
O	16	6	2	2	0,6
Aliaj Ti20Nb4Zr1.5Fe0.6O		4,24	2,86	2,44	100,0

Cele mai recente cercetari in domeniul obtinerii biomaterialelor avansate cu caracteristici fizico-mecanice superioare sunt cele legate de biomaterialele nano-cristaline, datorita proprietatilor speciale pe care acestea le au, proprietati care sunt dependente de structura materialului.

Initial, cercetarile in domeniul biomaterialelor au avut ca scop obtinerea de noi materiale a caror cerinta majora era minimizarea respingerii lor de catre organismul uman - biomateriale de generatia intai. Astazi, acestea au intrat intr-o noua faza - generatia a doua - in care se cere proiectarea unor biomateriale cu proprietati bioactive, schimbând stimuli cu tesutul inconjurator si inducând reactii specifice celulare. Biomaterialele de acest tip sunt cunoscute sub denumirea de „bioinspirate”, adica inspirate din procesele naturale, din structurile cele mai complex organizate natural chimic si biologic (de la domeniul nano al proteinelor pana la structura macroscopica a osului). Suprafata nanostructurata a implantelor influenteaza proliferarea osteoblastelor, diferentierea si evidentiarea matricei extracelulare ale proteinei. Studii in vitro privind interactiuni preliminare ale celulelor de tip

osteoblastic cu suprafata implantului pot furniza date asupra eficientei integrarii osoase in vivo a implantului. S-a observat faptul ca pe titan, care a fost considerat mult timp ca fiind un material ne-bioactiv, poate avea loc inductia osoasa.

Aliajul TiNbZrFeO cu compozitia chimica precizata mai sus, obtinut conform procedului de sinteza supus brevetarii, este proiectat astfel incat sa poata fi prelucrat prin Deformare Plastica Severa, rezultand un biomaterial avansat, cu structura nanocristalina, avand proprietati mecanice si de biocompatitate ridicate.

In continuare se fac unele precizari privind procedeul de obtinere a aliajului care face obiectul acestei documentatii de brevetare.

Analiza efectata asupra proprietatilor fizice si chimice ale elementelor care compun aliajul TiNbZrFeO, asupra interactiunilor dintre aceste elemente precum si a interactiuni lor cu gazele (oxigen, azot, hidrogen), evidentiaza urmatoarele aspecte:

- titanul, niobiul si zirconiu sunt metale foarte reactive fata de gaze (oxigen, hidrogen, azot), gaze care influenteaza caracteristicile lor mecanice atat ca metale pure cat si in combinatii sub forma de aliaje;
- niobiul este un element cu temperatura de topire (2468°C .) si densitatea ($8,57 \text{ kg/dm}^3$) mari;
- titanul si zirconiu au temperaturi de topire (Ti - 1668°C , Zr - 1852°C) si densitati (Ti - $4,51 \text{ kg/dm}^3$, Zr - $6,5 \text{ kg/dm}^3$) apropiate;
- fierul are temperatura de topire 1535°C si densitatea $7,86 \text{ kg/dm}^3$;
- diagrama binare de echilibru Ti-Nb scoate in evidenta solubilitatea totala in stare lichida a niobiului in titan, cu formarea de solutii solide.

Aceste observatii au fundamentat alegerea instalatiei de elaborare a aliajului pe baza de titan cu adaos de niobiu, zirconiu, fier si oxigen, alegere care a luat in considerare si urmatoarele aspecte:

- avand in vedere faptul ca unele dintre elementele componente ale aliajului sunt reactive si absorb usor gaze din atmosfera agregatului de topire chiar la temperaturi mici ($200 - 300^{\circ}\text{C}$), acesta nu se poate elabora decat in vid inalt ($10^{-5} - 10^{-7} \text{ mmHg}$) sau atmosfera controlata (argon);
- temperatura maxima care trebuie atinsa in cuptor trebuie sa fie peste temperatura de topire a sistemului rezultata din diagramele de echilibru, astfel incat aliajul obtinut sa nu contina dupa solidificare incluziuni de metal netopit;
- diferentele mari dintre temperaturile de topire si densitatile elementelor componente ingreuneaza obtinerea omogenitatii chimice si structurale a aliajului topit si solidificat;

- pentru obtinerea aliajului *Gum* TiNbZrFeO cu structura nanocristalina (dupa aplicarea tratamentelor termomecanice ulterioare de deformare „clasica” si deformare plastica severa) este necesar sa se porneasca de la o structura de turnare cu granulatie cat mai fina.

Dintre procedee posibile de sinteza a aliajului TiNbZrFeO a fost ales procedeul de topire in levitatie in cuptor cu creuzet rece.

Cuptorul de topire cu creuzet rece are numeroase avantaje fata de celelalte cuptoare de topire:

- temperaturi foarte ridicate sunt atinse în doar câteva secunde;
- posibilitatea de a amesteca elemente cu temperaturi de topire foarte diferite;
- încălzirea se face pe toată suprafața, se poate considera că temperatura constatată din exterior este cea din centrul probei;
- levitația reduce la maximum răcirea prin contact cu exteriorul și limiteaza eventualele contaminări;
- brasajul (amestecul) electromagnetic asigură o omogenizare buna a compoziției.

Prezentarea avantajelor invenției in raport cu stadiul tehnicii

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- obtinerea unui aliaj cu biocompatibilitate ridicata, peste cea a aliajelor utilizate in prezent, datorata elementelor netoxice care intra in compozitia sa;
- obtinerea unui aliaj cu proprietati fizice si mecanice superioare (densitate scazuta, modul de elasticitate scazut - comparativ cu cel al osului, rezistenta la tractiune si la oboseala ridicate, etc.);
- obtinerea unui aliaj cu prelucrabilitate la rece foarte buna (grad de deformare de peste 90 %);
- procedeul de topire in cuptor cu creuzet rece asigură în cel mai ridicat grad necontaminarea cu impuritati gazoase a aliajului;
- prin topire în cuptorul cu creuzet rece se obține un aliaj cu o structură compactă, fina, omogena, atat din punct de vedere al compozitiei chimice cat si al dimensiunii si formeii graunților, structura care avantajaza prelucrarea acestuia;
- prin topire in cuptorul cu creuzet rece nu este necesara realizarea de prealiaje ca in cazul altor procedee;
- aliajul obtinut poate fi prelucrat prin Deformare Plastica Severa, pentru obtinerea structurii nano-cristaline, situatie in care proprietatile sale mecanice se imbunatatesc;
- suprafata implantului obtinut din aliajul care face obiectul brevetului poate fi manipulata prin tratamente care sa-i imbunatateasca osteointegrarea.

Prezentarea figurilor din desene

Cererea de brevet de invenție conține o schemă cu etapele procedurii de obținere al aliajului tip *Gum* pe baza de titan cu conținut de elemente cu biocompatibilitate ridicată, prezentată în figura 1.

Prezentarea în detaliu a unui mod de realizare a invenției revendicate

În continuare se da un exemplu de realizare a invenției.

Echipamentul de lucru

Elaborarea aliajului tip *Gum* pe baza de titan cu conținut de elemente netoxice s-a realizat într-un cuptor de topire cu creuzet rece, în levitație (Fives Celes, Franța), având:

- puterea utilă: 25 kW;
- temperatura maximă: peste 2000 °C;
- volumul creuzetului de topire: 32 cc;

La topirea în cuptorul cu levitație magnetică, materialul supus topirii este încărcat într-un creuzet din cupru în formă de cupă, amplasat într-o incintă cu vid sau atmosferă controlată. Creuzetul are un rol dublu, de a susține proba și de a canaliza liniile de câmp magnetic. Un inductor, care este amplasat în jurul acestei incinte, generează un câmp magnetic variabil de intensitate mare. Variația câmpului magnetic induce curenți de tip Foucault în material, care se încălzesc prin efect Joule. În plus, acest câmp magnetic intens menține aliajul topit în levitație până la turnare și permite omogenizarea metalului lichid. Obținerea parametrilor necesari topirii se realizează prin variația parametrilor de putere ai cuptorului.

Compoziția de calcul a aliajului

Compoziția de calcul pentru aliajul este cea din tabelul nr. 4.

Tabelul nr. 4 – Compoziția aliajului TiNbZrFeO (% de masă)

Aliajul	Compoziția (% masă)				
	Ti	Nb	Zr	Fe	O
TiNbZrFeO	60,53	31,70	6,21	1,40	0,16

Materiile prime

Având în vedere destinația aliajului, pentru aplicațiile medicale, dar și restricțiile impuse de obținerea proprietăților *Gum*, este necesar respectarea riguroasă a calității materialelor metalice utilizate la sinteza acestui material. Gradul de puritate al materiilor prime influențează conținutul impurităților în aliajul final, inclusiv al celor gazoase (azot, hidrogen) care sunt foarte strict limitate.

Pentru obținerea aliajului TiNbZrFeO în cuptorul cu creuzet rece se utilizează:

- titan metalic cu conținut de oxigen controlat (titan grad 3), cu compoziția conform DIN 3.7055, având 0,30 % Fe, 0,05 % N₂, 0,25 % O₂, max. 0,013 % H₂, 0,10 % C, rest Ti;

6

- *niobiu metalic*, 99,81 % având: 0,005 % Fe; 0,005 % Si; 0,010 % Mo; 0,010 % W; 0,002 % Ti; 0,002 % Cr; 0,1 % Ta; 0,005 % Ni; 0,02 % O₂; 0,02 % C; 0,0015 % H₂; 0,015 % N₂; rest Nb;
- *zirconi metalic*, 99,6 % cu compoziția: 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 Zr;
- *fier ARMCO*, cu: 0,015 % C; 0,01 % Si; 0,02 % Mn; 0,02 % S; 0,01 % P; 0,015 % O₂; rest Fe.

Fluxul tehnologic

Fluxul tehnologic de sinteză a aliajului TiNbZrTa în cuptor de topire cu levitație, prezentat în figura nr. 1, cuprinde următoarele operații:

- *pregătirea materiilor prime* (Ti, Nb, Zr, Fe) prin debitare la dimensiuni corespunzătoare;
- *curățarea de impurități mecanice* în baie cu ultrasunete;
- *degresarea cu solvenți organici volatili* (ex: acetona);
- *dozarea* prin cântărirea materiilor prime conform calculului de sarcă;
- *încărcarea materiilor prime în creuzetul cuptorului*, având în vedere greutatea lor specifică;
- *vidarea instalației* pentru eliminarea gazelor remanente din incinta de topire, urmată de *realizarea atmosferei controlate (Ar)* pentru topire;
- *topirea sarcii* prin reglarea puterii electrice;
- *turnarea*;
- *racirea și evacuarea lingoului* de prima topire din lingotiera;
- *încărcarea lingoului* în creuzetul cuptorului, pentru retopire;
- *vidarea instalației* pentru eliminarea gazelor remanente din incinta de topire, urmată de *realizarea atmosferei controlate (Ar)* pentru topire;
- *retopirea sarcii* prin reglarea puterii electrice;
- *turnarea lingoului final*;
- *racirea și evacuarea lingoului final* din lingotiera;
- *strunjirea lingoului final*.

Pregătirea materiilor prime

Pregătirea materiilor prime constă în debitarea metalelor la dimensiunea necesară și degresarea acestora. Materiile prime se debitează în bucăți cu dimensiunile de maxim 10 x 5 x 5 mm. După debitare se execută degresarea în solvenți organici volatili pentru îndepărtarea eventualelor urme de grăsimi superficiale ce ar putea afecta calitatea atmosferei de protecție din incinta cuptorului și în același timp calitatea aliajului topit (în care s-ar putea dizolva gazele rezultate din descompunerea impurităților de pe suprafața metalelor componente ale aliajului).

Dozarea

Aliajul rezultat la topire trebuie să aibă compoziția chimică în limitele prestabilite, în acord cu cerințele impuse de standardele pentru materiale utilizate în implantologie. Pentru

aeasta, este important sa se efectueze calculul sarjei tinandu-se seama de pierderile pe care le au elementele componente ale aliajului la topirea in cuptor. Performantele cuptorului cu creuzet rece sunt foarte ridicate, pierderile fiind nesemnificative; din acest motiv, la calculul sarjei nu este necesara efectuarea unor corectii privind compensarea pierderilor dintr-un anumit element din componenta aliajului.

La calculul sarjei s-a tinut seama de continutul de oxigen si de fier din titan.

Titanul, zirconiu, niobiul si fierul, debitate si degresate, sunt dozate prin cantarire cu o balanta electronica cu o precizie de 10^{-2} g, in cantitatile corespunzatoare compozitiei de sarja prezentata in tabelul nr. 5.

Tabelul nr. 5 – Compozitia sarjei de 100 g aliaj TiNbZrFeO (% de masa)

Materii prime	Elementul					Total
	Titan	Niobiu	Zirconiu	Fier	Oxigen	
	(g)					
Titan grad 3	60,53			0,18	0,16	60,87
Niobiu metalic		31,70				31,70
Zirconiu metalic			6,21			6,21
Fier ARMCO				1,22		1,22
Total	6,53	31,70	6,21	1,40	0,16	100,00

Incarcarea in creuzetul de topire

Materiile prime se introduc in creuzet in ordinea descrescatoare a punctului de topire; astfel, intai se incarca niobiul, pe urma zirconiu, titanul si in final fierul.

Vidarea si realizarea atmosferei controlate

Dupa incarcarea sarjei se inchide instalatia si se pune in functiune pompa de vid primar, realizandu-se in incinta un vid de 10^{-2} mm Hg. In continuare, se porneste pompa de difuzie, pentru a realiza o evacuare avansata a gazelor din incinta. Dupa aceasta, incinta este pusa sub atmosfera controlata de argon (la un vid slab de - 0,2 ... - 0,3 bari). S-a optat pentru operare sub presiune de argon pentru a limita la minim evaporarea titanului in stare lichida la temperatura de topire ridicata din incinta cuptorului (care este necesara pentru topirea celorlalte elemente - zirconiu, niobiu -, elemente cu o tensiune de vapori mare ce nu prezinta pericol de pierderi prin volatilizare).

Topirea I

Puterea utilizată de cuptor este de pana la 25 kW cu o frecvență a câmpului magnetic de 215 kHz.

Temperatura atinsă este de peste 2000 °C, suficientă pentru a topi elementele componente ale aliajului.

Topirea se realizeaza prin cresterea progresiva a puterii generatorului instalatiei.

Turnarea

Dupa topire, aliajul se toarna in lingotiera, prin deplasarea degetului de turnare. Debitul apei din circuitul de racire se mentine pana la racirea completa a lingotierei.

Racirea si evacuarea

Debitul apei din circuitul de racire se mentine pana la racirea completa a lingotierei. Dupa racirea lingotierei (in cca. 15 minute de la turnare) aceasta se desprinde de cuptor si se scoate lingoul rezultat.

Incarcarea pentru retopire, retopirea, turnarea, racirea si evacuarea lingoului final

Operatiile de mai sus se efectueaza in conditii similare cu cele prezentate la obtinerea aliajului de prima topire.

Dupa racirea lingotierei se scoate lingoul final rezultat - cu diametrul de 20 mm, lungimea de cca. 50 mm si masa de 80,80 g.

Bilantul de materiale

Bilantul de materiale (pe elemente) rezultat dupa topire arata un randament de 80,80 %, asa cum se prezinta in tabelul nr. 6.

Tabelul nr. 6 – Bilant de materiale

Material intrat	[g]	Material rezultat	[g]	[%]
Materii prime Ti, Zr, Nb, Fe sub forma de bucati metalice	100,00	Lingou Φ 20 mm	80,80	80,80
		Pierderi totale	19,20	19,20
		- pierderi recuperabile ^{*)}	19,02	19,02
		- pierderi nerecuperabile ^{**)}	0,18	0,18

-^{*)} pierderile recuperabile au constat din material ramas in creuzet la turnare;

-^{**)} pierderile nerecuperabile au constat din evaporari.

Strunjirea (curatarea) lingoului

Lingoul rezultat de la retopire se strunjeste in vederea curatarii si eliminarii retasurii. Dupa strunjire rezulta un lingou cu diametrul de cca. 18,5 mm si lungimea de cca. 45 mm.

Analiza chimica a aliajului turnat

Compozitia rezultata pentru aliajul topit se determina prin analiza chimica prin spectrometrie de emisie optica in plasma, cu plasma cuplata inductiv (ICP - OES) si fuziune TC 500; PSL-03.

Tabelul nr. 7 - Analiza chimica a aliajului TiNbZrFeO turnat

Elementul	(% greutate)
Titan	60,52
Niobiu	31,70
Zirconiu	6,21
Fier	1,40
Oxygen	0,165

Experimentarile efectuate pentru sinteza aliajului TiNbZrFeO confirma alegerea corespunzatoare a tehnologiei, elaborarea aliajului in cuptor de topire in levitatie realizandu-se cu un randament de peste 80 %. Aliajul rezultat a avut compozitia chimica foarte apropiata de compozitia de calcul.

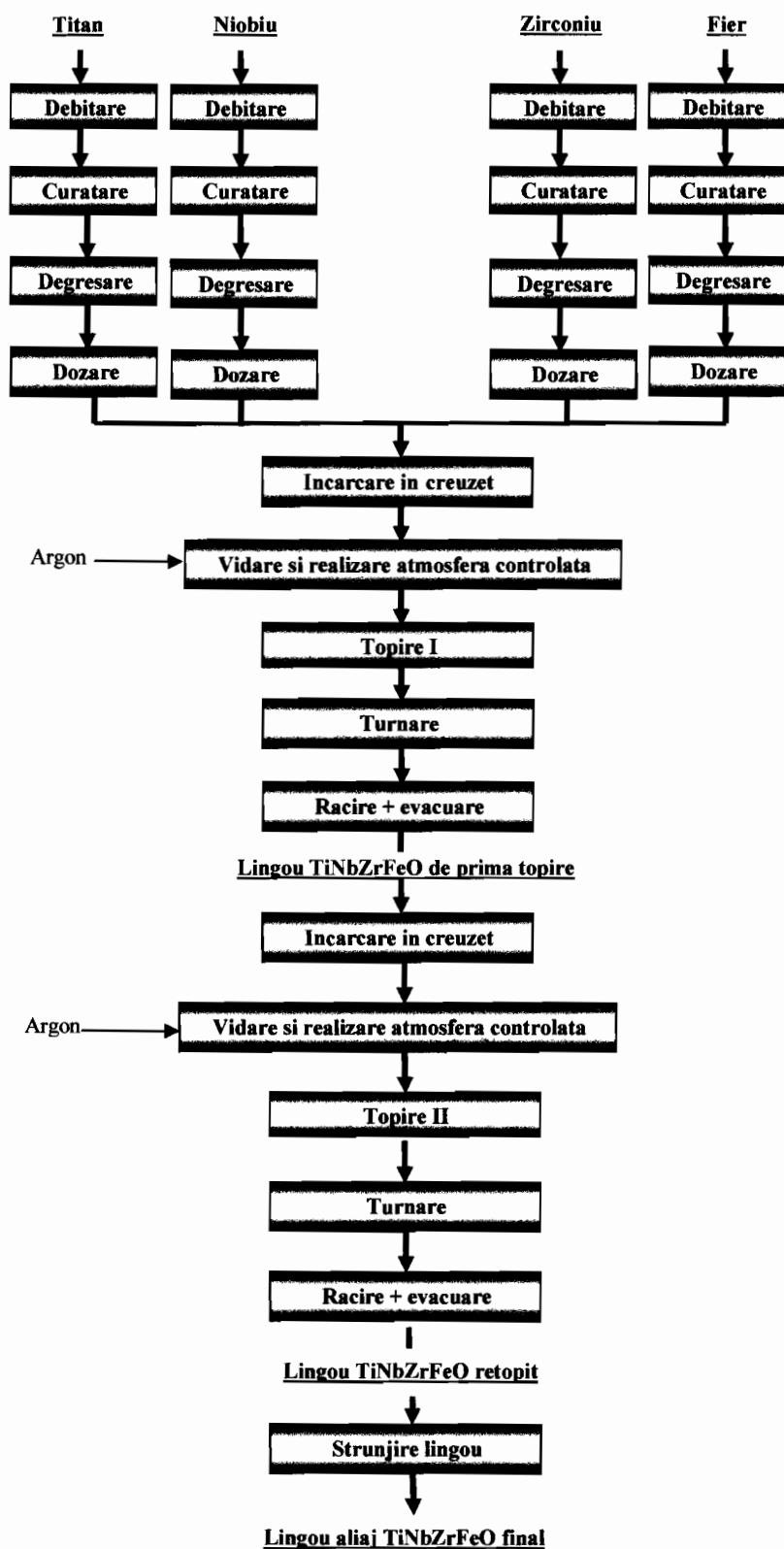


Figura nr. 1 - Schema cu etapele procedului de obtinere al aliajului tip „Gum” pe baza de titan cu continut de elemente cu biocompatibilitate ridicata

REVENDICĂRI

Aliaj tip *Gum* pe baza de titan cu conținut de elemente cu biocompatibilitate ridicată și procedeu de obținere

1. Aliaj tip *Gum* pe baza de titan cu conținut de elemente biocompatibile, cu o compoziție chimică originală de 60,53 % Ti, 31,70 Nb, 6,21 % Zr, 1,40 % Fe, 0,16 % O (în procente de greutate), având aplicații în ortopedie pentru implanturi portante, și procedeu de obținere al aliajului pe bază de titan cu conținut de elemente biocompatibile.

2. Aliaj tip *Gum* pe bază de titan cu conținut de elemente biocompatibile, cu compoziția chimică de **60,53 % Ti, 31,70 Nb, 6,21 % Zr, 1,40 % Fe, 0,16 % O, caracterizat prin aceea că** are un conținut, în procente de greutate, de 100 % elemente cu biocompatibilitate ridicată (60,53 % Ti, 31,70 % Nb, 6,21 % Zr, 1,40 % Fe și 0,16 % O).

3. Procedeu de obținere al aliajului tip *Gum* pe baza de titan cu conținut de elemente biocompatibile, cu o compoziție chimică de 60,53 % Ti, 31,70 Nb, 6,21 % Zr, 1,40 % Fe, 0,16 % O, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** sunt utilizate ca materii prime titan, zirconiu, niobiu și fier, cântărite conform compoziției nominale stabilite și ca metodă de obținere topirea în cuptor cu creuzet rece, în levitație, constind din introducerea în creuzetul de topire a elementelor sarjei în ordinea descrescătoare a punctului de topire, urmată de vidarea și apoi realizarea atmosferei de argon din incinta de topire, după care, prin creșterea puterii cuptorului, se efectuează topirea aliajului, la o temperatură de cca. 2000 °C, urmată de turnarea gravitațională în lingotieră, realizată prin reducerea bruscă a puterii cuptorului, răcirea lingoului în atmosferă controlată timp de cca. 15 minute, scoaterea acestuia din lingotieră și retopirea sa în condiții similare primei topirii prin încărcarea în creuzet, urmată de vidarea și apoi realizarea atmosferei de argon din incinta de topire, după care, prin creșterea puterii cuptorului, se efectuează retopirea aliajului, la temperatura de cca. 2000 °C, urmată de turnarea gravitațională în lingotieră, realizată prin reducerea bruscă a puterii cuptorului, răcirea lingoului în atmosferă controlată și scoaterea lingoului final din lingotieră.