



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00564

(22) Data de depozit: 29.06.2010

(41) Data publicării cererii:  
28.02.2012 BOPI nr. 2/2012

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

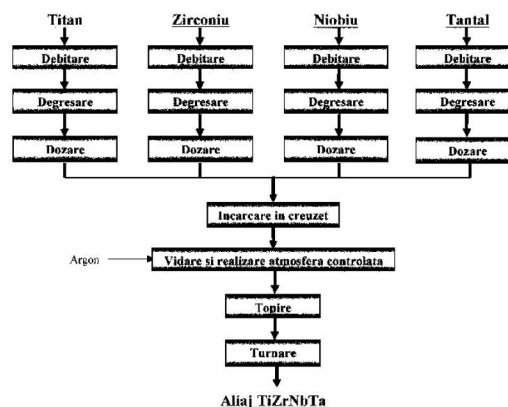
(72) Inventatori:  
• DAN IOAN, STR. BUZEȘTI NR.61, BL.A 6,  
ET.8, AP.55, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• IVĂNESCU STELIANA,  
STR. LUNCA BRADULUI NR. 6, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un aliaj pe bază de Ti, având în compoziție elemente cu biocompatibilitate ridicată, folosit în ortopedie, la realizarea implanturilor spinale, și la un procedeu pentru obținerea acestui aliaj. Aliajul conform invenției este biocompatibil și are următoarea compoziție chimică: 80% Ti, 10% Zr, 5% Nb și 5% Ta. Procedeu conform invenției începe cu debitarea unor bucăți de Ti, Zr, Nb și Ta la dimensiuni de maximum 10x5x5 mm, degresarea acestora în soluții organici volatili, cântărirea și dozarea cantităților de metale în funcție de compoziția nominală prestabilită, topirea bucăților de metal într-un cuptor cu creuzet rece, prin introducerea în creuzet, pe rând, a cantităților de Ta, Ni, Zr și Ti, în ordinea descrescătoare a punctului de topire, vidarea incintei de topire și protejarea acesteia cu o atmosferă controlată de argon, la un vid slab de -0,2...-0,3 barr, urmată de ridicarea temperaturii cuptorului la peste 2000°C, suficientă pentru topirea aliajului, puterea cuptorului crescând progresiv până la 25 kW, cu o frecvență a câmpului magnetic de 215 kHz, apoi se toarnă aliajul într-o lingotieră prevăzută cu circuit de răcire cu apă care este recirculată până la răcirea completă a lingotierei, și, în ultima fază a procedurii, se extrage din lingotieră lingoul cilindric având diametrul de 30 mm, lungimea de 28 mm și masa de 99,5 g.

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).



## DESCRIERE

### **Aliaj pe baza de titan cu continut de elemente cu biocompatibilitate ridicata si procedeu de obtinere**

#### **Domeniul tehnic la care se refera inventia**

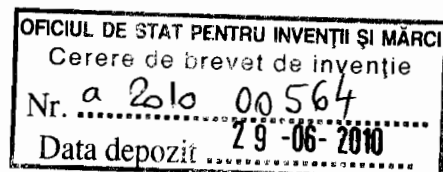
Inventia se refera la un aliaj pe baza de titan avand in compozitie elemente cu biocompatibilitate ridicata si la procedeul de obtinere al aliajului. Aliajul rezultat, cu o compozitie chimica originala, este destinat aplicatiilor in ortopedie, pentru executia de implante spinale.

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 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  $\beta$  (Ti13Nb13Zr) si aliaje de tip  $\beta$  (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. Totusi, raspunsul tesutului gazda nu este intotdeauna cel asteptat, motiv pentru care depunerea pe suprafata implantelor a unor pelicule biocompatibile sau straturi subțiri din ceramici bioactive (materiale care sunt mai puțin susceptibile la degradare electrochimică) in vederea osteointegrării implantelor și pentru crearea de interfețe stabile implant / țesut constituie o directie noua in cercetarea mondiala. Grosimea, compozitia chimica, structura, morfologia si topografia filmelor superficiale ale implantelor afecteaza viteza de crestere, orientarea si tipul proteinelor specifice celulelor osoase sau altor tipuri de celule. In acest sens, se cerceteaza mai multe cai de imbunatatire a topografiei suprafetei implantelor din biomateriale cu baza titan prin tratamente superficiale de tip anodizare, electropolizare, pasivare sau oxidare si prin tehnica acoperirilor bioactive prin metode electrochimice, sol-gel, pulverizare urmata de depunere sau sinterizare.

De mare actualitate in 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 deformare plastică severă 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 implante 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 implantelor fiind folosite pentru lucrări în stomatologie, chirurgia facială a maxilarelor, ortopedie, chirurgia cardiovasculară, 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  $\alpha$  cu rețea cristalină *hcp*, distribuită într-o matrice de fază  $\beta$  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.

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 regăsească într-un procent de 10 - 13 % din greutatea aliajului;
- zirconiu să conțină 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.

Tantal, 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.

Aliajele de titan au duritate mai mică decât, de exemplu, aliajele Co - Cr sau aliajele din oțel inoxidabil. Pentru eliminarea acestei deficiențe, s-au studiat mai multe metode de durificare a aliajelor de titan, în primul rând prin tratamente de

suprafata dar si prin tratamente termo-mecanice care sa asigure transformari in toata masa aliajului. La suprafata aliajului se poate obtine un strat de oxid sau de nitrura (prin difuzie sau prin implantare ionica) cu o duritate foarte ridicata, asa cum se arata în patentele SUA nr. 5372660, 5282852, 5370694 și 5496359 respectiv 5498302 si 5334264.

### **Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolva inventia**

Noutatea in ceea ce priveste compozitia propusa pentru aliajul pe baza de titan, care face obiectul brevetului, se refera la continutul de metale din compozitia aliajului si la procedeul de obtinere a acestuia.

Aliajul are o compozitie chimica originala, conține elemente cu biocompatibilitate ridicata, eliminând orice posibilitate de aparitie 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. Cercetarile au aratat, de asemenea, ca Ti, Nb, Zr, Pd si Ta sunt elemente cu citotoxicitate scazuta ce au demonstrat o excelenta biocompatibilitate si care favorizeaza dezvoltarea vascularizatiei vitale in tesut.

Aliajul care face obiectul brevetului a fost astfel proiectat incat sa poata fi prelucrat prin Deformare Plastica Severa cand, prin modificarea structurii sale, i se vor asigura proprietati mecanice superioare. De asemenea, aliajul poate fi supus unor tratamente de manipulare a suprafetei sale care sa permita obtinerea unei topografii controlate, in vederea cresterii osteointegrarii.

Referitor la procedeul de obtinere al aliajului pe baza de titan cu continut de elemente avand biocompatibilitate ridicata, problema tehnică 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 înlocuirea oaselor și a elementelor de legătură si executia oricaror elemente de protezare trebuie să aibă caracteristici speciale, cum sunt o excelentă rezistență la oboseală, rezistență la întindere, rezistență bună la coroziune

și uzură, modul de elasticitate cu valoare mică, duritate bună și densitate mică. Mai mult decât atât, biocompatibilitatea ridicată reprezintă o proprietate importantă pentru comportarea implantului în corpul uman.

Succesul pe termen lung al biomaterialelor cu baza titan utilizate în aplicații medicale este determinat de compoziția acestor biomateriale, respectiv de tipul și gradul de toxicitate al metalelor ce se aliază cu titanul, de caracteristicile fizico-mecanice și de capacitatea acestor materiale de a favoriza osteointegrarea implantului fabricat din ele.

Când se ia în considerare longevitatea clinică a unui implant, rezistența sa la uzură este una dintre cele mai importante caracteristici care trebuie studiate. Sunt multe tipuri de procese de uzură, incluzând uzura prin abraziune, frecare, coroziune, oboseală, adevizitate și posibil prin atac corosiv. Prin prezenta în aliajul cu baza titan a zirconului, niobiului și tantalului s-a urmărit creșterea rezistenței la uzură, evitându-se pe această cale antrenarea de particule fine de biomaterial în fluidele biologice, așa cum se întâmplă în cazul materialelor cu rezistență mică la uzură (Ti 6Al 4V-ELI).

În afara de rezistența la uzură, foarte importante sunt pentru aceste biomateriale rezistența la tracțiune și duritatea. De asemenea, pentru materialele implantabile pe termen lung, rezistența la oboseală este o caracteristică esențială, cea mai importantă proprietate a unui material de implant după compatibilitatea biochimică, materialul trebuind să prezinte valori ale rezistenței la oboseală de 700 – 800 MPa la  $10^8$  cicluri. Aliajul supus brevetării prezintă valori ridicate pentru aceste caracteristici.

O caracteristică fizică foarte importantă pentru materiale în general și pentru biomateriale în special este modulul de elasticitate. El reflectă capacitatea de deformare elastică a materialului când materialul este supus la o sarcină externă. 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 comportare 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). Alumiul, fierul, molibdenul, argintul, aurul, oțelul inoxidabil, aliajele de cobalt turnate sau prelucrate au fost clasificate ca grup de materiale cu efect de încapsulare a implantelor. 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, compoziției aliajului care face obiectul brevetului de față conține, pe lângă titan, numai elemente necitotoxice, care să nu afecteze biocompatibilitatea acestuia și, prin urmare, să asigure creșterea și proliferarea celulelor la interfața implant / țesut.

Compoziția aliajului, în procente de greutate, pentru care s-a dezvoltat procedeul de obținere de față este:

Ti: 80 %;

Zr: 10 %;

Nb: 5 %;

Ta: 5 %.

Cele mai recente cercetări în domeniul obținerii biomaterialelor avansate cu caracteristici fizico-mecanice superioare sunt cele legate de biomaterialele nano-cristaline, datorită proprietăților speciale pe care acestea le au, proprietăți care sunt dependente de structura materialului.

Inițial, cercetările în domeniul biomaterialelor au avut ca scop obținerea de noi materiale a căror cerință majoră era minimizarea respingerii lor de către organismul uman - biomateriale de generația întâi. Astăzi, acestea au intrat într-o nouă fază - generația a doua - în care se cere proiectarea unor biomateriale cu proprietăți



bioactive, schimbând stimuli cu tesutul inconjurator si inducand 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 evidentierea 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 Ti-Zr-Nb-Ta cu compozitia chimica precizata mai sus, obtinut conform procedurii 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 TiNbZrTa, asupra interactiunilor dintre aceste elemente precum si a interactiuni lor cu gazele (oxigen, azot, hidrogen), evidentiaza urmatoarele aspecte:

- titanul, niobiul, zirconiu si tantalul 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 si tantalul sunt elemente cu temperaturi de topire (Nb - 2500 °C, Ta - 3017 °C) si densitati (Nb - 8,57 kg/dm<sup>3</sup>, Ta - 16,69 kg/dm<sup>3</sup>) mari;
- titanul si zirconiu au temperaturi de topire (Ti - 1668 °C, Zr - 1852 °C) si densitati (Ti - 4,51 kg/dm<sup>3</sup>, Zr - 6,5 kg/dm<sup>3</sup>) apropiate;
- diagramele binare de echilibru Ti-Ta si Ti-Nb scot in evidenta solubilitatea totala in stare lichida a tantalului, respectiv 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, tantal si zirconiu, alegere care a luat in considerare si urmatoarele aspecte:

- avand in vedere faptul ca toate elementele componente ale aliajului sunt reactive si absorb usor gaze din atmosfera agregatului de topire chiar la

temperaturi mici (200 – 300 °C), acesta nu se poate elabora decat in vid inalt ( $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  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 TiNbZrTa 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 TiNbZrTa 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, rezistenta la oboseala ridicata, etc.);
- procedeul de topire in cuptor cu creuzet rece asigură in 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 formei graunților, structura care avantajaza prelucrarea termomecanica a acestuia;

- prin topire in cuptorul cu creuzet rece nu este necesara realizarea de prealiaje si nici de retopiri, 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 inventie contine o schemă cu etapele procedului de obtinere al aliajului pe baza de titan cu continut de elemente cu biocompatibilitate ridicata, prezentata in figura 1.

#### **Prezentarea in detaliu a unui mod de realizare a invenției revendicate**

In continuare se da un exemplu de realizare a inventiei.

##### *Echipamentul de lucru*

Elaborarea aliajul pe baza de metale nobile cu continut de titan s-a realizat intr-un cuptor de topire cu creuzet rece, in levitatie (producator Fives Celes, Franta), avand:

- puterea utila: 25 kW;
- temperatura maxima: peste 2000 °C;
- volumul creuzetului de topirei: 32 cc;

La topirea in cuptorul cu levitație magnetică, materialul supus topirii este incarcat intr-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 genereaza un câmp magnetic variabil de intensitate mare. Variatia câmpului magnetic induce curenți de tip Foucault în material, care se încălzește prin efect Joule. În plus, acest câmp magnetic intens menține aliajul topit în levitație pana la turnare si permite omogenizarea metalului lichid. Obținerea parametrilor necesari topirii se realizeaza prin variația parametrilor de putere ai cuptorului.

##### *Fluxul tehnologic*

Fluxul tehnologic de sinteza a aliajului TiNbZrTa in cuptor de topire cu levitatie, prezentat in figura nr. 1, cuprinde urmatoarele operatii:

- pregătirea materiilor prime, Ti, Zr, Nb, Ta, prin debitare la dimensiuni corespunzătoare;
- degresarea cu solvenți organici volatili (ex: acetona);
- dozarea prin cântărire a materiilor prime conform calculului de sarcină;
- încărcarea materiilor prime în creuzetul cuptorului;
- vidarea instalației și realizarea atmosferei controlate (Ar) în încălta de topire;
- topirea sarcinii prin reglarea puterii electrice;
- turnarea;
- evacuarea lingoului din lingotiera.

#### *Materiile prime*

Având în vedere destinația aliajului, pentru aplicațiile medicale, se impune respectarea riguroasă a calității materialelor metalice utilizate la sinteza acestui material. Gradul de puritate al materiilor prime influențează conținutul impurităților, inclusiv al celor gazoase (oxigen, azot, hidrogen) care sunt foarte strict limitate (0,2 %O<sub>2</sub>; 0,05 %N<sub>2</sub>, 0,0125 %H<sub>2</sub>).

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

- *titan metallic*, cu compoziția conform ASTM F 67, având 0,20 % Fe, 0,03 % N<sub>2</sub>, 0,18 % O<sub>2</sub>, max. 0,015 % H<sub>2</sub>, 0,08 % C, rest Ti;
- *zirconiu metallic*, 99,6 % cu compoziția: 0,01 % Fe; 0,035 % Si; 0,03 % Mo; 0,05 % W; 0,01 % Ti; 0,02 % Ni; 0,02 % O<sub>2</sub>; 0,01 % C; 0,0015 % H<sub>2</sub>; 0,01 % N<sub>2</sub>; 0,2 % Nb; rest zirconiu;
- *niobiu metallic*, 99,81 % cu compoziția: 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 % O<sub>2</sub>; 0,02 % C; 0,0015 % H<sub>2</sub>; 0,015 % N<sub>2</sub>; rest Nb;
- *tantal metallic*, 99,59 % cu compoziția: 0,01 % Fe; 0,05 % Si; 0,02 % Mo; 0,05 % W; 0,01 % Ti; 0,01 % Ni; 0,03 % O<sub>2</sub>; 0,01% C; 0,0015 % H<sub>2</sub>; 0,01 % N<sub>2</sub>; 0,2 % Nb; rest Ta.

#### *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 10x5x5 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 încălta cuptorului și în același timp

calitatea aliajului topit (in care s-ar putea dizolva gazele rezultate din descompunerea impuritatilor de pe suprafata metalelor componente ale aliajului).

#### *Dozarea*

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

Titanul, zirconiu, niobiu si tantalul, debitate si degresate, sunt dozate prin cantarire cu o balanta electronica cu o precizie de  $10^{-2}$  g, in cantitatile corespunzatoare compozitiei de sarja. Pentru o masa totală a sarjei de 100 g, compozitia este prezentata in tabelul nr. 1.

**Tabel nr. 1 - Compozitia sarjei**

Elementul	Compozitia	
	% greutate	Masa (g)
Titan	80	80,00
Zirconiu	10	10,00
Niobiu	5	5,00
Tantal	5	5,00
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100,00</b>

#### *Incarcarea in creuzetul de topire*

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

#### *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 în stare lichidă la temperatura de topire ridicata din incinta cuptorului (care este necesara pentru topirea celorlalte elemente - zirconiu, niobiu, tantal -, elemente cu o tensiune de vapori mare ce nu prezinta pericol de pierderi prin volatilizare).

### Topirea

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 cuptorului.

### 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.

Dupa racirea lingotierei (la cca. 15 minute de la turnare) aceasta se desprinde de cuptor si se scoate lingoul rezultat - cu diametrul de 30 mm, lungimea de cca. 28 mm si masa de 99,50 g.

### Bilantul de materiale

Bilantul de materiale pe elemente arata un randament la faza de topire de 99,50 %. Pierderile de 0,5 % sunt pierderi de titan, datorita tensiunii mici de vapori ai acestui element.

**Tabelul nr. 2 – Bilant de materiale**

Material intrat	[ g ]	Material rezultat	[ g ]	[ % ]
Materii prime Ti, Zr, Nb, Ta sub forma de bucati metalice	100,00	Lingou $\Phi$ 30 mm	99,50	99,50
		Pierderi totale	0,50	0,50
		- pierderi recuperabile <sup>1)</sup>	0,42	0,42
		- pierderi nerecuperabile <sup>2)</sup>	0,08	0,08

<sup>1)</sup> pierderile recuperabile au constat din material ramas in creuzet la turnare;

<sup>2)</sup> pierderile nerecuperabile au constat din evaporari.

### 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).

**Tabelul nr. 3 - Analiza chimica a aliajului turnat**

Elementul	(% greutate)
Zirconiu	10,01
Niobiu	5,02
Tantal	5,02
Titan	rest

Experimentarile efectuate pentru sinteza aliajului TiZrNbTa confirma alegerea corespunzatoare a tehnologiei, elaborarea aliajului in cuptor de topire in levitatie realizandu-se cu un randament mare (peste 99 %). Aliajul rezultat a avut compozitia chimica foarte apropiata de compozitia de calcul, pierderile inregistrate (numai la titan, datorita tensiunii mici de vapori a acestui element) fiind nesemnificative.

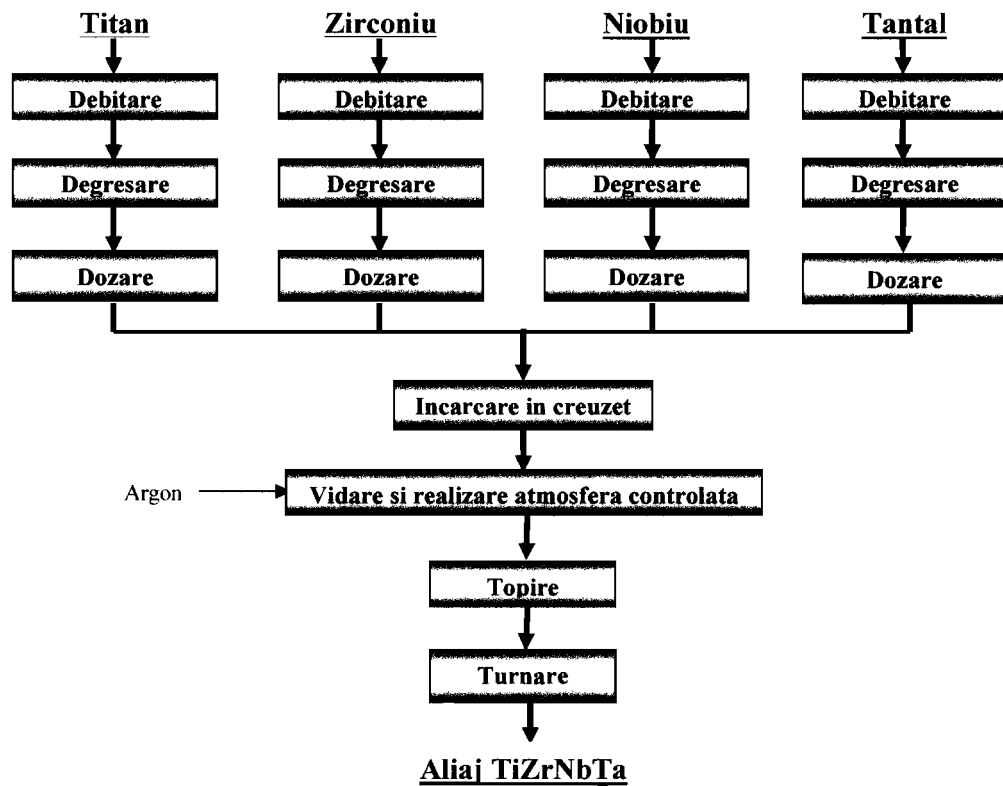
## REVEDICĂRI

### **Aliaj pe baza de titan cu continut de elemente cu biocompatibilitate ridicata si procedeu de obtinere**

1. Aliaj pe baza de titan cu conținut de elemente biocompatibile, cu o compoziție chimică originală de 80 % Ti, 10 % Zr, 5 % Nb, 5 % Ta (in procente de greutate), avand aplicații in ortopedie pentru implante spinale, si procedeu de obținere al aliajului pe bază de titan cu conținut de elemente biocompatibile.

2. Aliaj pe bază de titan cu conținut de elemente biocompatibile, cu compozitia chimica de 80 % Ti, 10 % Zr, 5 % Nb, 5 % Ta, **caracterizat prin aceea că** are un conținut, in procente de greutate, de 100 % metale cu biocompatibilitate ridicata (80 % Ti, 10 % Zr, 5 % Nb si 5 %Ti).

3. Procedeu de obținere al aliajului pe baza de titan cu conținut de elemente biocompatibile, cu o compoziție chimică de 80 % Ti, 10 % Zr, 5 % Nb, 5 % Ta, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** se utilizează ca materii prime titan, zirconiu, niobiu și tantal, cântărite conform compoziției nominale stabilite și ca metodă de obținere topirea in cuptor cu creuzet rece, in levitatie, constind din introducerea in creuzetul de topire a elementelor sarjei in ordinea descrescatoare a punctului de topire, urmata de vidarea si apoi realizarea atmosferei de argon din incinta de topire, dupa care, prin cresterea puterii cuptorului, se efectueaza topirea aliajului in levitatie, la temperatura de cca. 2000 °C, urmata de turnarea gravitacionala in lingotiera, realizata prin reducerea brusca a puterii cuptorului, racirea lingoului in atmosfera controlata timp de cca. 15 minute si scoaterea acestuia din lingotiera.



**Figura nr. 1** – Schema cu etapele procedurii de obtinere al aliajului pe baza de titan cu continut de elemente cu biocompatibilitate ridicata