



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2010 00564**

(22) Data de depozit: **29/06/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/04/2017** BOPI nr. **4/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**28/02/2012** BOPI nr. **2/2012**

(73) Titular:  
• **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, BL. M31,**  
**SC. A, AP. 21, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,**  
**RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**KR 20020047981 (A); CN 101628332 A;**  
**WO 2009/145406 A1**

(54) **ALIAJ DE TITAN BIOCUMPATIBIL ȘI PROCEDEU DE  
OBTINERE A ACESTUIA**



# RO 127102 B1

1           Invenția se referă la un aliaj biocompatibil pe bază de titan, având în compoziție ele-  
3           mente cu biocompatibilitate ridicată, și la procedeul de obținere a aliajului. Aliajul rezultat, cu  
5           o compoziție chimică originală, este destinat aplicațiilor în ortopedie, pentru execuția de  
7           implanturi spinale.

9           Materialele de implant sunt produse cu grad înalt de complexitate, cu caracteristici  
11           biologice, mecanice și tehnologice specifice domeniului de aplicație, care trebuie să respecte  
13           norme de calitate stricte, pentru a nu afecta sănătatea pacienților. Biomaterialele trebuie să  
15           aibă caracteristici speciale, respectiv, o excelentă rezistență la oboseală, rezistență la întin-  
17           dere, rezistență mare la coroziune și uzură, modul de elasticitate cu valoare mică, duritate  
19           bună, densitate mică, biocompatibilitate ridicată.

21           Aliajul supus brevetării este astfel proiectat încât, printr-un tratament de prelucrare  
23           termo-mecanică avansată, să-i poată îmbunătății semnificativ proprietățile mecanice și struc-  
25           turale și, de asemenea, să permită tratamente de îmbunătățire a topografiei suprafeței, cu  
27           consecințe pozitive în ceea ce privește biocompatibilitatea și osteointegrarea.

29           Pe plan mondial, în implantologie se urmărește utilizarea unor materiale cu caracte-  
31           ristici biologice, biomecanice și de biosecuritate cât mai performante, cele din aliaje de titan  
33           prezentând avantaje atât în ceea ce privește reducerea riscurilor asupra pacienților în timpul  
35           și după intervențiile medicale, cât și ca eficacitate și biocompatibilitate cu țesutul uman. Cer-  
37           cetarea pentru obținerea de materiale noi sau de îmbunătățire a proprietăților materialelor  
39           existente a fost și este abordată de institute, universități și firme producătoare din USA,  
41           Japonia, China și țări ale UE, care au dezvoltat studii teoretice și cu caracter aplicativ, încer-  
43           când să răspundă noilor cerințe din domeniu. În ultima perioadă, pentru execuția implanta-  
45           rilor medicale, au fost dezvoltate aliaje de titan  $\alpha + \beta$  fără conținut de vanadiu (Ti6Al7Nb,  
47           Ti5Al2,5Fe, Ti6Al6Nb1Ta, Ti5Al3Mo4Zr), aliaje de tip super- $\beta$  (Ti13Nb13Zr) și aliaje de tip  
49            $\beta$  (Ti15Mo5Zr3Al, Ti12Mo6Zr2Fe, Ti15Mo, Ti15Mo3Nb3Al0,2Si, Ti15Mo3Nb3Al0,3O).

          Pasivarea naturală a biomaterialelor pe bază de titan, pe suprafața cărora se for-  
          mează un film dens și coerent cu substrat metalic, de grosime nanometrică, compus în prin-  
          cipal din TiO<sub>2</sub>, determină o aparentă bioactivitate a acestora. Totuși, răspunsul țesutului  
          gază nu este întotdeauna cel așteptat, motiv pentru care depunerea pe suprafața implanta-  
          rilor a unor pelicule biocompatibile sau straturi subțiri din ceramici bioactive (materiale care  
          sunt mai puțin susceptibile la degradare electrochimică), în vederea osteointegrării implan-  
          turilor și pentru crearea de interfețe stabile implant/țesut, constituie o direcție nouă în cerce-  
          tarea mondială. Grosimea, compoziția chimică, structura, morfologia și topografia filmelor  
          superficiale ale implanturilor afectează viteza de creștere, orientarea și tipul proteinelor  
          specifice celulelor osoase sau altor tipuri de celule. În acest sens, se cercetează mai multe  
          căi de îmbunătățire a topografiei suprafeței implanturilor din biomateriale pe bază de 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 granu-  
          lație 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 proprie-  
          tăți 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.

# RO 127102 B1

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:	1
- rezistență foarte bună la coroziune;	3
- biocompatibilitate;	5
- proprietăți mecanice și de rezistență la oboseală excelente;	7
- tenacitate;	9
- modul de elasticitate scăzut;	11
- rezistență satisfăcătoare la uzură;	11
- preț accesibil.	11
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 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 prezenței 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 prezenței unora dintre elementele de aliere ale titanului asupra celulelor osteoblaste și fibroblaste din țesuturile învecinate implanturilor, 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.	13
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 ale 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.	15
În continuare se prezintă câteva date referitoare la unele brevete din domeniu.	17
Brevetul nr. <b>4857269</b> , 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% în greutate de stabilizatori $\beta$ : Mo, Ta, Nb și Zr, cu următoarele condiții:	19
- când molibdenul este cuprins în compoziția aliajului, să fie într-o proporție de cel puțin 10% din greutatea acestuia;	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

# RO 127102 B1

1 - când este prezent zirconiu, să se regăsească într-un interval de 10...13% din greutatea aliajului;

3 - zirconiu conținut să aibă între 5 și 7% din greutatea aliajului.

În plus, aliajele de titan ar trebui, de asemenea, să conțină până la 3% 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 (brevet **SUA 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 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% 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 suprafață, dar și prin tratamente termomecanice care să asigure transformări în toată masa aliajului. La suprafața aliajului se poate obține un strat de oxid sau de nitru (prin difuzie sau prin implantare ionică) cu o duritate foarte ridicată, așa cum se arată în brevetele: **US 5372660**, **US 5282852**, **US 5370694** și **US 5496359**, respectiv, **US 5498302** și **US 5334264**.

Cerințele legislației și standardelor europene și naționale din domeniul materialelor pentru dispozitive medicale implantabile evidențiază faptul că un biomaterial ideal pentru înlocuirea oaselor și a elementelor de legătură, și execuția oricăror 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 bază titan utilizate în aplicații medicale este determinat de compoziția acestor biomateriale, respectiv, de tipul și gradul de toxicitate al metalelor care 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, adezivitate și - posibil - prin atac corosiv. Prin prezența în aliajul pe bază de titan a zirconiu, 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 afară 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.

# RO 127102 B1

O altă 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 (exemplu: la Mg, Sn, Zn și aliajele acestora), 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 a implanturilor 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 (elemente toxice). Aluminiul, fierul, 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 niciun efect asupra vitezei relative de creștere a celulelor.

O serie de cercetări citologice asupra unor culturi de celule vii au arătat că, din cele circa 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 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.

Este cunoscut, prin documentul **KR 20020047981 A**, un aliaj de titan cu elemente biocompatibile și rezistență la coroziune, compus din: Ti, 1...30% Ta, 1...10% Nb și 0,1...5% Zr sau/și 0,1...5 Hf, iar documentul **WO 2009/145406 A1** prezintă un aliaj de titan cu 37...41% Nb, 5...8% Zr și maximum 3% Ta, și un procedeu de producere a acestuia prin metoda VAR, de topire a încărcăturii cu materia primă în cuptor electric de topire în vid, cu arc electric.

De asemenea, documentul **CN 101628332 A** prezintă o metodă de obținere a unui aliaj din titan prin metoda topirii în cuptor cu creuzet rece, cu levitație magnetică, în vid, prin faze de: preîncălzire a componentelor camerei, până la maximum 1000°C, după realizarea vidului în creuzet și a materiei prime, între 500 și 1000°C; introducerea de argon în camera de topire, mărirea puterii cuptorului pentru topire în levitație, menținerea unei supraîncălziri cu 200...400°C peste punctul de topire, după topirea completă, vacuumarea camerei și turnarea gravitațională în formă a aliajului, cu menținerea atmosferei protectoare în timpul turnării.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui aliaj de titan biocompatibil relativ ieftin, care să fie prelucrabil prin deformare plastică severă, astfel încât să obțină totodată proprietăți mecanice superioare de rezistență și tenacitate, adecvate utilizării pentru aplicații ortopedice.

# RO 127102 B1

1 Aliajul de titan biocompatibil, rezistent la coroziune, conform invenției, rezolvă  
această problemă tehnică prin aceea că are în compoziție, în procente de greutate, 10% Zr,  
3 5% Nb, 5% Ta și în rest titan.

Procedeul de obținere a aliajului pe bază de titan, cu conținut de elemente având bio-  
5 compatibilitate ridicată, rezolvă problema tehnică menționată prin aceea că sinteza acestuia  
se realizează în cuptor de topire cu creuzet rece (în levitație), în atmosferă controlată, ceea  
7 ce împiedică impurificarea sa și îi asigură o omogenitate foarte ridicată.

Procedeul de obținere a unui aliaj de titan biocompatibil este realizat prin următoarele  
9 faze: dozarea cantităților de materie primă: Ti, Zr, Nb, Ta, conform compoziției stabilite  
pentru aliaj; topirea acestora în cuptor cu creuzet rece, în levitație, prin introducerea lor în  
11 creuzet în ordinea descrescătoare a punctului de topire; vidarea incintei de topire și realiza-  
rea atmosferei de argon din incintă; creșterea puterii cuptorului și topirea aliajului în levitație  
13 magnetică, la circa 2000°C; turnarea gravitațională în lingotieră, prin reducerea bruscă a  
puterii cuptorului, și apoi răcirea lingoului obținut în atmosferă controlată, timp de circa  
15 15 min, și scoaterea acestuia din lingotieră, încărcătura de materie primă de obținere a  
aliajului de titan conținând ca elemente de aliere: Zr, Nb și Ta dozate corespunzător obținerii  
17 unui aliaj cu: 10% Zr, 5% Nb, 5% Ta și în rest titan.

Aliajul de titan conform invenției, și procedeul de obținere a acestuia prezintă urmă-  
19 toarele avantaje:

- aliajul are o compoziție chimică ce conține elemente cu biocompatibilitate ridicată,  
21 care elimină posibilitatea de apariție a produșilor toxici de coroziune în zona de contact a  
materialului cu țesuturile umane;

23 - aliajul prezintă valori ridicate pentru caracteristicile de rezistență la coroziune și  
oboseală de solicitare mecanică;

25 - aliajul poate fi prelucrat prin deformare plastică severă, care, prin modificarea  
structurii metalice, generează proprietăți mecanice superioare;

27 - aliajul poate fi supus unor tratamente de manipulare a suprafeței sale, care să  
permită obținerea unei topografii controlate, în vederea creșterii osteointegrării;

29 - procedeul permite obținerea aliajului de titan conform invenției, cu calitate adecvată,  
în timp redus și cu costuri rezonabile.

31 Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu figura ce prezintă  
schematic etapele procedului de obținere a aliajului pe bază de titan, cu conținut de  
33 elemente cu biocompatibilitate ridicată, conform invenției.

Conform invenției, compoziția aliajului propus conține, pe lângă titan, numai elemente  
35 necitotoxice, care să nu afecteze biocompatibilitatea acestuia și, prin urmare, să asigure  
creșterea și proliferarea celulelor la interfața implant/țesut.

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

39 - Ti: 80%;

- Zr: 10%;

41 - Nb: 5%;

- Ta: 5%.

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

# RO 127102 B1

Inițial, cercetările în domeniul biomaterialelor au avut ca scop obținerea de noi mate- riale, a căror cerință majoră era minimizarea respingerii lor de către organismul uman - bio- materiale 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 țesutul înconjurător, și inducând reacții specifice celulare. Biomaterialele de acest tip sunt cunoscute sub denumirea de „bioinspirate”, adică inspirate din procesele naturale, din struc- turile cele mai complex organizate natural chimic și biologic (de la domeniul nano al protei- nelor, până la structura macroscopică a osului).	1 3 5 7
Suprafața nanostructurată a implanturilor influențează proliferarea osteoblastelor, diferențierea și evidențierea matricei extracelulare a proteinei. Studii <i>in vitro</i> privind interac- țiuni preliminare ale celulelor de tip osteoblastic cu suprafața implantului pot furniza date asupra eficienței integrării osoase <i>in vivo</i> a implantului. S-a observat faptul că pe titan, care a fost considerat mult timp ca fiind un material ne-bioactiv, poate avea loc inducția osoasă.	9 11 13
Aliajul Ti-Zr-Nb-Ta cu compoziția chimică precizată mai sus, obținut conform proce- deului de sinteză, este necesar să pornească de la o structură de turnare cu granulație cât mai fină.	15
Dintre procedee posibile de sinteză a aliajului TiNbZrTa a fost ales procedeul de topire în levitație în cuptor cu creuzet rece.	17
Cuptorul de topire cu creuzet rece are numeroase avantaje față de celelalte cuptoare de topire:	19
- temperaturi foarte ridicate sunt atinse în doar câteva secunde;	21
- 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;	23
- levitația reduce la maximum răcirea prin contact cu exteriorul, și limitează eventualele contaminări;	25
- brasajul (amestecul) electromagnetic asigură o omogenizare bună a compoziției.	27
Invenția prezintă următoarele avantaje:	
- obținerea unui aliaj cu biocompatibilitate ridicată, peste cea a aliajelor utilizate în prezent, datorată elementelor netoxice care intră în compoziția sa;	29
- obținerea unui aliaj cu proprietăți fizice și mecanice superioare (densitate scăzută, modul de elasticitate scăzut, rezistența ridicată la oboseală etc.);	31
- procedeul de topire în cuptor cu creuzet rece asigură în cel mai ridicat grad necontaminarea cu impurități gazoase a aliajului;	33
- prin topire în cuptorul cu creuzet rece, se obține un aliaj cu o structură compactă, fină, omogenă, atât din punct de vedere al compoziției chimice, cât și al dimensiunii și formei grăunților, structură care avantajează prelucrarea termomecanică a acestuia;	35 37
- prin topire în cuptorul cu creuzet rece nu este necesară realizarea de prealiaje și nici de retopiri, ca în cazul altor procedee;	39
- aliajul obținut poate fi prelucrat prin deformare plastică severă, pentru obținerea structurii nanocristaline, situație în care proprietățile sale mecanice se îmbunătățesc;	41
- suprafața implantului obținut din aliajul care face obiectul brevetului poate fi manipulată prin tratamente care să-i îmbunătățească osteointegrarea 1.	43
În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției.	
a) Echipamentul de lucru	45
Elaborarea aliajul pe bază de metale nobile, cu conținut de titan, s-a realizat într-un cuptor de topire cu creuzet rece, în levitație (producător Fives Celes, Franța), având:	47
- puterea utilă: 25 kW;	

# RO 127102 B1

- 1 - temperatura maximă: peste 2000°C;
- volumul creuzetului de topire: 32 cc.

3 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.  
5 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,  
7 de intensitate mare. Variația câmpului magnetic induce curenți de tip Foucault în material,  
care se încălzește prin efect Joule. În plus, acest câmp magnetic intens menține aliajul topit  
9 în levitație până la turnare, și permite omogenizarea metalului lichid. Obținerea parametrilor  
necesari topirii se realizează prin variația parametrilor de putere ai cuptorului.

## 11 b) Fluxul tehnologic

Fluxul tehnologic de sinteză a aliajului TiNbZrTa în cuptor de topire cu levitație, pre-  
13 zentat în figură, cuprinde următoarele operații:

- 15 - pregătirea materiilor prime, Ti, Zr, Nb, Ta, prin debitare la dimensiuni corespunzătoare;
- degresarea cu solvenți organici volatili (de exemplu, acetona);
- 17 - dozarea prin cântărire a materiilor prime conform calculului de șarjă;
- încărcarea materiilor prime în creuzetul cuptorului;
- vidarea instalației și realizarea atmosferei controlate (Ar) în incinta de topire;
- 19 - topirea șarjei prin reglarea puterii electrice;
- turnarea;
- 21 - evacuarea lingoului din lingotieră.

## 23 c) Materiile prime

Având în vedere destinația aliajului, pentru aplicațiile medicale, se impune respec-  
25 tarea 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>).

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

- 29 - titan metalic, cu compoziția conform ASTM F 67, având 0,20% Fe, 0,03% N<sub>2</sub>, 0,18%  
O<sub>2</sub>, maximum 0,015% H<sub>2</sub>, 0,08% C, rest Ti;
- zirconiu metalic 99,6%, cu compoziția: 0,01% Fe; 0,035% Si; 0,03% Mo; 0,05% W;
- 31 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; în rest zirconiu;
- niobiu metalic 99,81%, cu compoziția: 0,005% Fe; 0,005% Si; 0,010% Mo; 0,010%
- 33 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>; în rest Nb;
- 35 - tantal metalic 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; în rest Ta.

## 37 d) Pregătirea materiilor prime

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

## 45 e) Dozarea

Aliajul rezultat la topire trebuie să aibă compoziția chimică în limitele prestabilite, în  
47 acord cu cerințele impuse de standardele pentru materiale utilizate în implantologie. Pentru  
aceasta, este important să se efectueze calculul șarjei ținându-se seama de pierderile pe



# RO 127102 B1

care le au elementele componente ale aliajului la topirea în cuptor. Performanțele cuptorului cu creuzet rece sunt foarte ridicate, pierderile fiind ne semnificative; din acest motiv, la calculul șarjei nu este necesară efectuarea unor corecții privind compensarea pierderilor dintr-un anumit element din componența aliajului.

Titanul, zirconiu, niobiu și tantalul, debitate și degresate, sunt dozate prin cântărire cu o balanță electronică având o precizie de  $10^{-2}$  g, în cantitățile corespunzătoare compoziției de șarjă. Pentru o masă totală a șarjei de 100 g, compoziția este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziția șarjei

Elementul	Compoziția	
	% greutate	Masa (g)
Titan	80	80,00
Zirconiu	10	10,00
Niobiu	5	5,00
Tantal	5	5,00
Total	100	100,00

## f) Încărcarea în creuzetul de topire

Materiile prime se introduc în creuzet în ordinea descrescătoare a punctului de topire; astfel, întâi se încarcă tantalul, apoi niobiul, pe urmă zirconiu și în final titanul.

## g) Vidarea și realizarea atmosferei controlate

După încărcarea șarjei, se închide instalația și se pune în funcțiune pompa de vid primar, realizându-se în incintă un vid de  $10^{-2}$  mm Hg. În continuare, se pornește pompa de difuzie, pentru a realiza o evacuare avansată a gazelor din incintă. După aceasta, incinta este pusă sub atmosferă controlată 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 minimum evaporarea titanului în stare lichidă la temperatura de topire ridicată, din incinta cuptorului (care este necesară pentru topirea celorlalte elemente - zirconiu, niobiu, tantal - elemente cu o tensiune de vapori mare, ce nu prezintă pericol de pierderi prin volatilizare).

## h) Topirea

Puterea utilizată de cuptor este de până la 25 kW, cu o frecvență a câmpului magnetic de 215 kHz. Temperatura atinsă este de peste  $2000^{\circ}\text{C}$ , suficientă pentru a topi elementele componente ale aliajului.

Topirea se realizează prin creșterea progresivă a puterii cuptorului.

## i) Turnarea

După topire, aliajul se toarnă în lingotieră, prin deplasarea degetului de turnare. Debitul apei din circuitul de răcire se menține până la răcirea completă a lingotierei.

După răcirea lingotierei (la circa 15 min de la turnare), aceasta se desprinde de cuptor și se scoate lingoul rezultat - cu diametrul de 30 mm, lungimea de circa 28 mm și masa de 99,50 g.

## j) Bilanțul de materiale

Bilanțul de materiale pe elemente arată un randament la faza de topire de 99,50%. Pierderile de 0,5% sunt pierderi de titan, din cauza tensiunii mici de vapori ai acestui element.

*Bilanț de materiale*

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

<sup>\*)</sup> - pierderile recuperabile au constat din material rămas în creuzet la turnare;

<sup>\*\*)</sup> - pierderile nerecuperabile au constat din evaporări.

k) Analiza chimică a aliajului turnat

Compoziția rezultată pentru aliajul topit se determină prin analiza chimică prin spectrometrie de emisie optică în plasmă, cu plasma cuplată inductiv (ICP-OES):

Tabelul 3

*Analiza chimică a aliajului turnat*

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

Experimentările efectuate pentru sinteza aliajului TiZrNbTa confirmă alegerea corespunzătoare a tehnologiei, elaborarea aliajului în cuptor de topire în levitație realizându-se cu un randament mare (peste 99%). Aliajul rezultat a avut compoziția chimică foarte apropiată de compoziția de calcul, pierderile înregistrate (numai la titan, din cauza tensiunii mici de vapori a acestui element) fiind nesemnificative.

# RO 127102 B1

## Revendicări

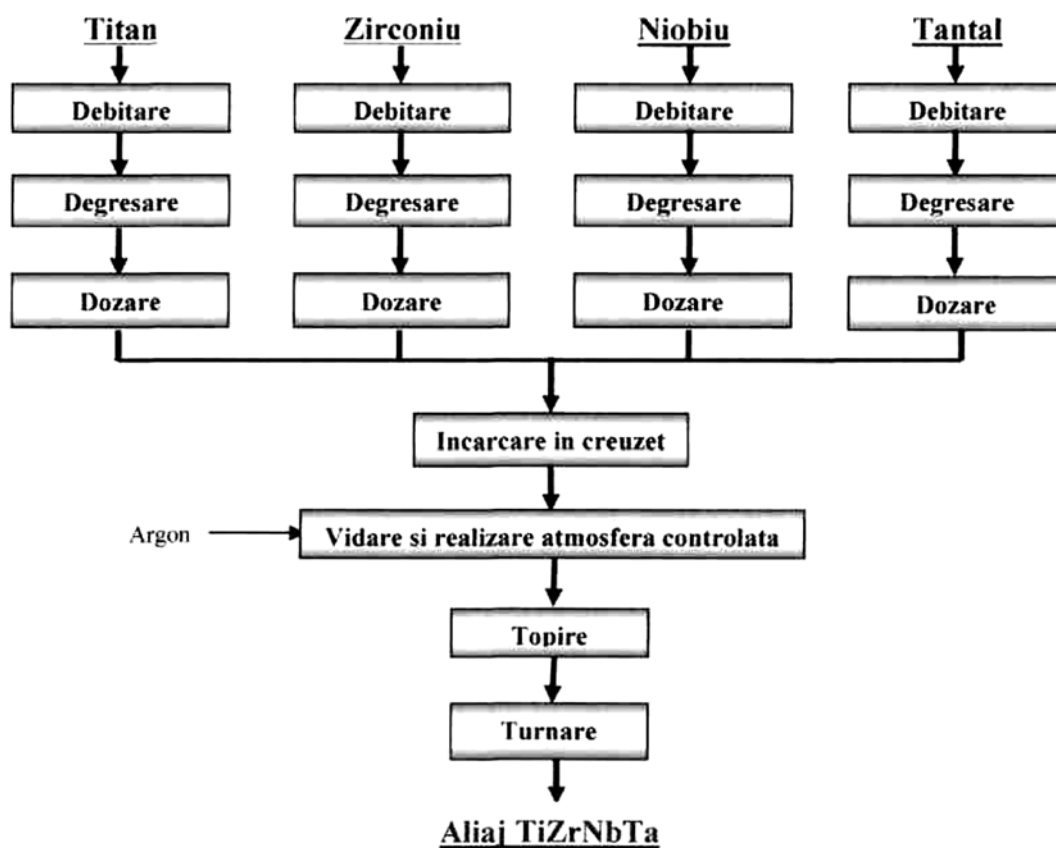
1. Aliaj de titan biocompatibil , rezistent la coroziune, cu 80% Ti și cu Ta, Nb și Zr ca elemente de aliere, **caracterizat prin aceea că** este compus, în procente de greutate, din 10% Zr, 5% Nb, 5% Ta și în rest titan. 1 3 5
2. Procedeu de obținere a unui aliaj de titan biocompatibil, realizat prin fazele de: dozare a cantităților de materie primă: Ti, Zr, Nb, Ta, conform compoziției stabilite pentru aliaj; topirea acestora în cuptor cu creuzet rece, în levitație, prin introducerea lor în creuzet în ordinea descrescătoare a punctului de topire; vidarea incintei de topire și realizarea atmosferei de argon din incintă; creșterea puterii cuptorului și topirea aliajului în levitație magnetică, la circa 2000°C; turnarea gravitațională în lingotieră, prin reducerea bruscă a puterii cuptorului, și apoi răcirea lingoului obținut în atmosferă controlată, timp de circa 15 min, și scoaterea acestuia din lingotieră, **caracterizat prin aceea că** încărcătura de materie primă de obținere a aliajului de titan conține ca elemente de aliere: Zr, Nb și Ta, dozate corespunzător obținerii unui aliaj cu: 10% Zr, 5% Nb, 5% Ta și în rest titan. 7 9 11 13 15

(51) Int.Cl.

**C22C 14/00** (2006.01);

**B22D 18/04** (2006.01);

**B22D 21/00** (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 177/2017