



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00918**

(22) Data de depozit: **19/09/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2019** BOPI nr. **9/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2013** BOPI nr. **5/2013**

(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:  
**US 2005070990 A1; KR 20020047981 (A);**  
**RO 127102 B1**

(54) **ALIAJ DE TITAN BIOCOMPATIBIL TIP Ti-Ta-Zr,**  
**PENTRU APLICAȚII ORTOPEDICE**



# RO 128388 B1

1           Invenția se referă la un aliaj pe bază de titan, având în compoziție elemente cu bio-  
compatibilitate ridicată. Aliajul rezultat, cu o compoziție chimică originală, este destinat apli-  
3           cațiilor în ortopedie, pentru execuția de implanturi spinale.

          Materialele de implant sunt produse cu grad înalt de complexitate, cu caracteristici  
5           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  
7           aibă caracteristici speciale, cum sunt o excelentă rezistență la oboseală, rezistență la întin-  
dere, rezistență mare la coroziune și uzură, modul de elasticitate cu valoare mică, duritate  
9           bună, densitate mică, biocompatibilitate ridicată.

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

21           Pasivarea naturală a biomaterialelor cu baza titan, pe suprafața cărora se formează  
un film dens și coerent cu substrat metalic, de grosime nanometrică, compus în principal din  
23           TiO<sub>2</sub>, determină o aparentă bioactivitate a acestora. Totuși, răspunsul țesutului gazdă nu este  
întotdeauna cel așteptat, motiv pentru care depunerea pe suprafața implanturilor a unor peli-  
25           cule biocompatibile sau straturi subțiri din ceramici bioactive (materiale care sunt mai puțin  
susceptibile la degradare electrochimică), în vederea osteointegrării implanturilor, și pentru  
27           crearea de interfețe stabile implant/țesut, constituie o direcție nouă în cercetarea mondială.  
Grosimea, compoziția chimică, structura, morfologia și topografia filmelor superficiale ale  
29           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  
31           a topografiei suprafeței implanturilor din biomateriale pe bază de titan, prin tratamente super-  
ficiale de tip anodizare, electropolizare, pasivare sau oxidare, și prin tehnica acoperirilor bio-  
33           active prin metode electrochimice, sol-gel, pulverizare urmată de depunere sau sinterizare.

          De mare actualitate în prezent este Deformarea Plastică Severă (SPD), prin care se  
35           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).  
37           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  
39           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  
41           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  
43           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  
45           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 alia-  
47           jele sale s-au impus pentru că posedă caracteristici optime care se cer materialelor pentru  
implanturi, și anume:

- 49           - rezistență foarte bună la coroziune;
- biocompatibilitate;

# RO 128388 B1

- proprietăți mecanice și rezistență la oboseală excelente;	1
- tenacitate;	
- modul de elasticitate scăzut;	3
- rezistență satisfăcătoare la uzură;	
- preț accesibil.	5
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.	7
	9
	11
	13
	15
	17
	19
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, duce la 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.	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
În continuare se prezintă câteva date referitoare la unele documente din domeniu.	35
Documentul 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 document 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:	37
- când molibdenul este cuprins în compoziția aliajului, să fie într-o proporție de cel puțin 10 procente din greutatea acestuia;	39
- când este prezent zirconiu, să se regăsească într-un procent de 10-13 din greutatea aliajului;	41
- zirconiu conținut să aibă între 5 și 7% din greutatea aliajului.	43
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.	45
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 ale aliajului de titan, și de a reduce modulul de	47
	49

# RO 128388 B1

1 elasticitate, Davidson și Kovacs (document **US 5169597**) au dezvoltat o gamă de aliaje de  
titan, cu destinația pentru execuția de implanturi medicale, având 10-20% greutate Nb, sau  
3 30-50% greutate Nb și 13-20 % greutate Zr, sau suficient de mult Nb și/sau Zr care să  
acționeze ca un stabilizator $\beta$  (document **US 5545227**). Exemplul cel mai elocvent pentru  
5 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  
7 suma Nb și Ta este de 10-20% din greutatea aliajului.

Unii cercetători, cum ar fi I. A. Okazaki, Tateishi T. și Y. Ito, au propus pentru execuția  
9 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,  
11 Ti-10-20Zr-4-8Nb-0.2Pd.

Aliajele de titan au duritate mai mică decât, de exemplu, aliajele Co-Cr sau aliajele  
13 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 trata-  
15 mente termo-mecanice care să asigure transformări în toată masa aliajului. Un astfel de aliaj  
este dezvoltat și în documentul **US 2005070990 A1**, care prezintă un aliaj de titan biocom-  
17 patibil, cu proprietăți mecanice îmbunătățite, în particular - tip Ti-Ta-Zr cu 22%Ta și 13% Zr.

De asemenea, documentul **KR 20020047981 (A)** prezintă un aliaj de titan biocom-  
19 patibil, cu 1-30% Ta, 1-10% Nb și 0,1-5% Zr sau/și 0,1-5% Hf, iar documentul **RO127102 B1**  
prezintă un aliaj biocompatibil cu 80% Ti, 10% Zr, 5% Nb, 5% Ta, și un procedeu de obținere  
21 a acestuia, care, după o fază preliminară de dozare a materiilor prime în procente preta-  
bilite, realizează topirea acestora în cuptor cu creuzet rece, în levitație, prin introducerea în  
23 creuzet a șarjei în ordinea descrescătoare a punctului de topire, și vidarea incintei cuptorului,  
urmată de introducerea de argon și topirea aliajului în levitație, la circa 2000°C, și apoi de  
25 turnarea gravitațională a aliajului în lingotieră, cu reducerea bruscă a puterii cuptorului, și  
răcirea lingoului în atmosferă controlată timp de circa 15 min, lingoul fiind apoi scos din  
27 lingotieră și retopit.

La suprafața aliajului de Ti se poate obține un strat de oxid sau de nitrură (prin difuzie  
29 sau prin implantare ionică) cu o duritate foarte ridicată, așa cum se arată în documentele  
**US 5372660**, **5282852**, **5370694** și **5496359**, respectiv, **5498302** și **5334264**.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui aliaj de titan  
31 biocompatibil, tip Ti-Ta-Zr, cu proprietăți mecanice îmbunătățite, prelucrabil prin deformare  
33 plastică severă, în vederea obținerii unei structuri nanocristaline de îmbunătățire a  
proprietăților mecanice.

Aliajul de titan biocompatibil, tip Ti-Ta-Zr, pentru aplicații ortopedice, conform inven-  
35 ției, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că este compus, în procente de greutate,  
37 din 70% Ti, 25% Ta și 5% Zr.

Noutatea în ceea ce privește compoziția propusă pentru aliajul pe bază de titan, care  
39 face obiectul brevetului, se referă la conținutul de metale din compoziția aliajului. Aliajul con-  
form invenției prezintă avantajul că este biocompatibil și poate fi prelucrat prin deformare plas-  
41 tică severă, astfel încât, prin modificarea structurii lui, să i se asigure proprietăți mecanice  
superioare. De asemenea, aliajul poate fi supus unor tratamente de manipulare a suprafeței  
43 sale, care să permită obținerea unei topografii controlate, în vederea creșterii osteointegrării.

Avantajele invenției sunt:

45 - obținerea unui aliaj cu biocompatibilitate ridicată, peste cea a aliajelor utilizate în  
prezent, datorată elementelor netoxice care intră în compoziția sa;

47 - obținerea unui aliaj cu proprietăți fizice și mecanice superioare (densitate scăzută,  
modul de elasticitate scăzut, rezistență ridicată la oboseală etc.);

# RO 128388 B1

- procedeul de topire în cuptor cu creuzet rece asigură în cel mai ridicat grad necontaminarea cu impurități gazoase a aliajului; 1
  - 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; 3 5
  - prin topire în cuptorul cu creuzet rece nu este necesară realizarea de prealiaje, ca în cazul altor procedee; 7
  - aliajul obținut poate fi prelucrat prin deformare plastică severă, pentru obținerea structurii nanocristaline, situație în care proprietățile sale mecanice se îmbunătățesc; 9
  - suprafața implantului obținut din aliajul care face obiectul brevetului poate fi manipulată prin tratamente care să-i îmbunătățească osteointegrarea. 11
- Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu figura ce reprezintă schema fluxului tehnologic de producere a aliajului conform invenției. 13
- Aliajul are o compoziție chimică originală, cu 70% Ti, 25% Ta și 5% Zr, în procente de greutate, conținând elemente cu biocompatibilitate ridicată, eliminând orice posibilitate de apariție a produșilor toxici de coroziune în zona de contact a materialului cu țesuturile umane. 15 17
- 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. 19 21 23
- Aliajul care face obiectul brevetului a fost astfel proiectat încât să poată fi prelucrat prin deformare plastică severă când, prin modificarea structurii sale, i se vor asigura proprietăți mecanice superioare. De asemenea, aliajul poate fi supus unor tratamente de manipulare a suprafeței sale, care să permită obținerea unei topografii controlate, în vederea creșterii osteointegrării. 25 27
- Referitor la procedeul de obținere a aliajului pe bază de titan, cu conținut de elemente având biocompatibilitate ridicată, se recomandă ca sinteza acestuia să se realizeze în cuptor de topire cu creuzet rece (în levitație), în atmosferă controlată, ceea ce împiedică impurificarea sa și îi asigură o omogenitate foarte ridicată. 29 31
- Cerințele legislației și standardelor europene și naționale din domeniul materialelor pentru dispozitive medicale implantabile reliefează 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. 33 35 37 39
- 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 care se aliază cu titanul, de caracteristicile fizico-mecanice și de capacitatea acestor materiale de a favoriza osteointegrarea implantului fabricat din ele. 41 43
- 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 cu bază titan a tantalului și zirconului 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). 45 47 49

# RO 128388 B1

1 În afară de rezistența la uzură, foarte importante sunt pentru aceste biomateriale  
rezistența la tracțiune și duritatea. De asemenea, pentru materialele implantabile pe termen  
3 lung, rezistența la oboseală este o caracteristică esențială - cea mai importantă proprietate  
a unui material de implant după compatibilitatea biochimică, materialul trebuind să prezinte  
5 valori ale rezistenței la oboseală de 700-800 Mpa la 108 cicluri. Aliajul propus prezintă valori  
ridicate pentru aceste caracteristici.

7 O caracteristică fizică foarte importantă pentru materiale în general, și pentru bioma-  
teriale în special este modulul de elasticitate. El reflectă capacitatea de deformare elastică  
9 a materialului când materialul este supus la o sarcină externă. Diferite metale sau aliaje pot  
varia ca modul de elasticitate de la valoarea scăzută de 40 GPa (de exemplu: la Mg, Sn, Zn  
11 și aliajele lor) până la mai mult de 200 GPa (pentru oțel inoxidabil și superaliaje).

13 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  
15 termic. Această comportare poate fi explicată prin microstructura de compozit a acestor  
materiale, și prin modificările în matricea nanostructurată ca urmare a tratamentului termic.

17 În ceea ce privește compoziția elementală, cercetările au arătat că, deși titanul este  
un material cu biocompatibilitate ridicată, alierea acestuia cu diferite elemente pentru crește-  
19 rea caracteristicilor mecanice nu este totdeauna benefică. Este cazul nichelului, vanadiului  
sau al aluminiului (prezent aproape în toate aliajele de titan). Numeroase studii de coroziune  
21 ale 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  
23 vanadiul au fost clasificate ca fiind grupul elementelor care produc infecții la implantare  
(toxice). Aluminiul, fierul, molibdenul, argintul, aurul, oțelul inoxidabil, aliajele de cobalt tur-  
25 nate sau prelucrate au fost clasificate ca grup de materiale cu efect de încapsulare a implan-  
turilor. Cercetările au arătat, de asemenea, că Ti, Nb, Zr, Pd și Ta sunt elemente cu citotoksi-  
27 citate 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  
29 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.

31 Având în vedere cele prezentate mai sus, compoziția aliajului care face obiectul  
invenției conține, pe lângă titan, numai elemente necitotoxice, care să nu afecteze biocompa-  
33 tibilitatea acestuia și, prin urmare, să asigure creșterea și proliferarea celulelor la interfața  
implant/țesut.

35 Compoziția aliajului, în procente de greutate, pentru care s-a aplicat procedeul de  
obținere cu creuzet rece în levitație, este:

37 Ti: 70%; Ta: 25%; Zr: 5%.

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

Inițial, cercetările în domeniul biomaterialelor au avut ca scop obținerea de noi mate-  
43 riale a căror cerință majoră era minimizarea respingerii lor de către organismul uman, bioma-  
teriale de generația întâi. Astăzi, acestea au intrat într-o nouă fază - generația a doua - în  
45 care se cere proiectarea unor biomateriale cu proprietăți bioactive, schimbând stimuli cu  
țesutul înconjurător, și inducând reacții specifice celulare. Biomaterialele de acest tip sunt  
47 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-  
49 nelor până la structura macroscopică a osului). Suprafața nanostructurată a implanturilor

# RO 128388 B1

influențează proliferarea osteoblastelor, diferențierea și evidențierea matricei extracelulare ale proteinei. Studii <i>in vitro</i> privind interacțiuni preliminare ale celulelor de tip osteoblastic cu suprafața implantului pot furniza date asupra eficienței integrării osoase <i>in vivo</i> a implantului.	1
S-a observat faptul că pe titan, care a fost considerat mult timp ca fiind un material ne-bioactiv, poate avea loc inducția osoasă.	3
Aliajul Ti-Ta-Zr cu compoziția chimică precizată mai sus, obținut conform procedurii de sinteză specifică, cu creuzet rece în levitație, este proiectat astfel încât să poată fi prelucrat prin deformare plastică severă, rezultând un biomaterial avansat, cu structura nanocristalină, având proprietăți mecanice și de biocompatibilitate ridicate.	5
În continuare se fac unele precizări privind procedeul de obținere a aliajului care face obiectul acestei documentații de brevetare.	7
Analiza efectuată asupra proprietăților fizice și chimice ale elementelor care compun aliajul TiTaZr, asupra interacțiunilor dintre aceste elemente, precum și a interacțiunii lor cu gazele (oxigen, azot, hidrogen) evidențiază următoarele aspecte:	9
- titanul, tantalul și zirconiu sunt metale foarte reactive față de gaze (oxigen, hidrogen, azot), gaze care influențează caracteristicile lor mecanice atât ca metale pure, cât și în combinații sub formă de aliaje;	11
- tantalul este un element cu temperatură de topire (3017°C) și densitate (16,69 kg/dm <sup>3</sup> ) mari;	13
- titanul și zirconiu au temperaturi de topire (Ti-1668°C, Zr-1852°C) și densități (Ti-4,51 kg/dm <sup>3</sup> , Zr-6,5 kg/dm <sup>3</sup> ) apropiate;	15
- diagrama binară de echilibru Ti-Ta scoate în evidență solubilitatea totală în stare lichidă a tantalului, cu formarea de soluții solide.	17
Aceste observații au fundamentat alegerea instalației de elaborare a aliajului pe bază de titan cu adaos de tantal și zirconiu, alegere care a luat în considerare și următoarele aspecte:	19
- având în vedere faptul că toate elementele componente ale aliajului sunt reactive și absorb ușor gaze din atmosfera agregatului de topire chiar la temperaturi mici (200-300°C), acesta nu se poate elabora decât în vid înalt (10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-7</sup> mmHg) sau atmosferă controlată (argon);	21
- temperatura maximă care trebuie atinsă în cuptor trebuie să fie peste temperatura de topire a sistemului, rezultată din diagramele de echilibru, astfel încât aliajul obținut să nu conțină după solidificare incluziuni de metal netopit;	23
- diferențele mari dintre temperaturile de topire și densitățile elementelor componente îngreunează obținerea omogenității chimice și structurale a aliajului topit și solidificat;	25
- pentru obținerea aliajului TiTaZr cu structura nanocristalină (după aplicarea tratamentelor termomecanice ulterioare, de deformare „clasică” și deformare plastică severă) este necesar să se pornească de la o structură de turnare cu granulație cât mai fină.	27
Dintre procedeele posibile de sinteză a aliajului TiTaZr a fost ales procedeul de topire în levitație în cuptor cu creuzet rece.	29
Cuptorul de topire cu creuzet rece are numeroase avantaje față de celelalte cuptoare de topire:	31
- temperaturi foarte ridicate sunt atinse în doar câteva secunde;	33
- posibilitatea de a amesteca elemente cu temperaturi de topire foarte diferite;	35
- încălzirea se face pe toată suprafața, se poate considera că temperatura constatată din exterior este cea din centrul probei;	37
- levitația reduce la maximum răcirea prin contact cu exteriorul, și limitează eventualele contaminări;	39
- brasajul (amestecul) electromagnetic asigură o omogenizare bună a compoziției.	41

# RO 128388 B1

1 Cererea de brevet de invenție conține o schemă cu etapele procedurii de obținere  
al aliajului pe bază de titan cu conținut de elemente cu biocompatibilitate ridicată, prezentată  
3 în fig. 1.

În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției.

## 5 *Echipamentul de lucru*

Elaborarea aliajului pe bază de metale nobile cu conținut de titan s-a realizat într-un  
7 cuptor de topire cu creuzet rece, în levitație (producător Fives Celes, Franța), având:

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

11 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  
13 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 mag-  
15 netic variabil 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  
17 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.

## 19 *Fluxul tehnologic*

Fluxul tehnologic de sinteză a aliajului TiTaZr în cuptor de topire cu levitație, prezen-  
21 tat în figură, cuprinde următoarele operații:

- 22 - pregătirea materiilor prime, Ti, Ta, Zr, prin debitare la dimensiuni corespunzătoare;
- 23 - degresarea cu solvenți organici volatili (de exemplu: acetona);
- 24 - dozarea prin cântărire a materiilor prime conform calculului de șarjă;
- 25 - încărcarea materiilor prime în creuzetul cuptorului;
- 26 - vidarea instalației și realizarea atmosferei controlate (Ar) în incinta de topire;
- 27 - topirea șarjei prin reglarea puterii electrice;
- 28 - turnarea;
- 29 - evacuarea lingoului din lingotieră;
- 30 - încărcarea lingoului pentru retopire;
- 31 - vidarea instalației și realizarea atmosferei controlate (Ar) în incinta de topire;
- 32 - retopirea;
- 33 - turnarea;
- 34 - evacuarea lingoului retopit.

## 35 *Materiile prime*

Având în vedere destinația aliajului, pentru aplicațiile medicale, se impune respec-  
37 tarea riguroasă a calității materialelor metalice utilizate la sinteza acestui material. Gradul de  
puritate al materiilor prime influențează conținutul impurităților, inclusiv al celor gazoase  
39 (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:

- 41 - 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, în rest Ti;
- 43 - 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;
- 45 - zirconiu metalic, 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; în rest zirconiu.



# RO 128388 B1

## *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 maximum 10x5x5 mm. După debitare se execută degresarea în solvenți organici volatili, pentru îndepărtarea eventualelor urme de grăsimi superficiale care 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 aceasta, este important să se efectueze calculul șarjei ținându-se seama de pierderile pe 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, tantalul și zirconiu, 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	70	70,00
Tantal	25	25,00
Zirconiu	5	5,00
Total	100	100,00

## *Încărcarea în creuzetul de topire*

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

## *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, tantal - elemente cu o tensiune de vapori mare, ce nu prezintă pericol de pierderi prin volatilizare).

## *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°C, suficientă pentru a topi elementele componente ale aliajului. Topirea se realizează prin creșterea progresivă a puterii cuptorului.

# RO 128388 B1

## 1 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.

## 5 Încărcarea lingoului pentru retopire

7 Lingoul de primă topire se introduce în creuzet, pentru retopirea sa.

## 9 Vidarea și realizarea atmosferei controlate

Vidarea și realizarea atmosferei inerte se efectuează în condiții similare celor de la prima topire.

## 11 Retopirea

Retopirea lingoului se face în aceleași condiții și la aceiași parametri ai cuptorului ca cei de la prima topire.

## 13 Turnarea

15 După topire, aliajul se toarnă în lingotieră, se așteaptă răcirea lingoului timp de circa 15 min, după care se desprinde lingotiera de cuptor și se scoate lingoul rezultat (cu diametrul de 20 mm, lungimea de circa 70 mm și masa de 99,60 g).

## 17 Bilanțul de materiale

19 Bilanțul de materiale pe elemente arată un randament la faza de topire de 99,60%. Pierderile de 0,4% sunt pierderi de titan, din cauza tensiunii mici de vapori ai acestui element.

21

Tabelul 2

Bilanț de materiale

Material intrat	[g]	Material rezultat	g]	[%]
25 Materii prime Ti, Ta, Zr sub formă de bucăți metalice	27 100,00	Lingou $\Phi$ 20 mm	99,60	99,60
		Pierderi totale	0,40	0,40
		- pierderi recuperabile <sup>*)</sup>	0,32	0,32
		- pierderi nerecuperabile <sup>**)</sup>	0,08	0,08

\*) pierderile recuperabile au constat din material rămas în creuzet la turnare;

31 \*\*) pierderile nerecuperabile au constat din evaporări.

## 33 Analiza chimică a aliajului turnat

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

37

Tabelul 3

Analiza chimică a aliajului turnat

Elementul	(% greutate)
39 Zirconiu	5,02
41 Tantal	25,04
43 Titan	rest

45 Experimentările efectuate pentru sinteza aliajului TiTaZr confirmă alegerea corespunzătoare a tehnologiei, elaborarea aliajului în cuptor de topire în levitație realizându-se cu un randament mare (99,6%). 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 ne semnificative.

# RO 128388 B1

## Revendicare

1

Aliaj de titan biocompatibil tip Ti-Ta-Zr, pentru aplicații ortopedice, cu peste 60%Ti și peste 20%Ta, **caracterizat prin aceea că** este compus, în procente de greutate, din 70% Ti, 25% Ta și 5% Zr, și este nanostructurabil prin deformație plastică severă.

3

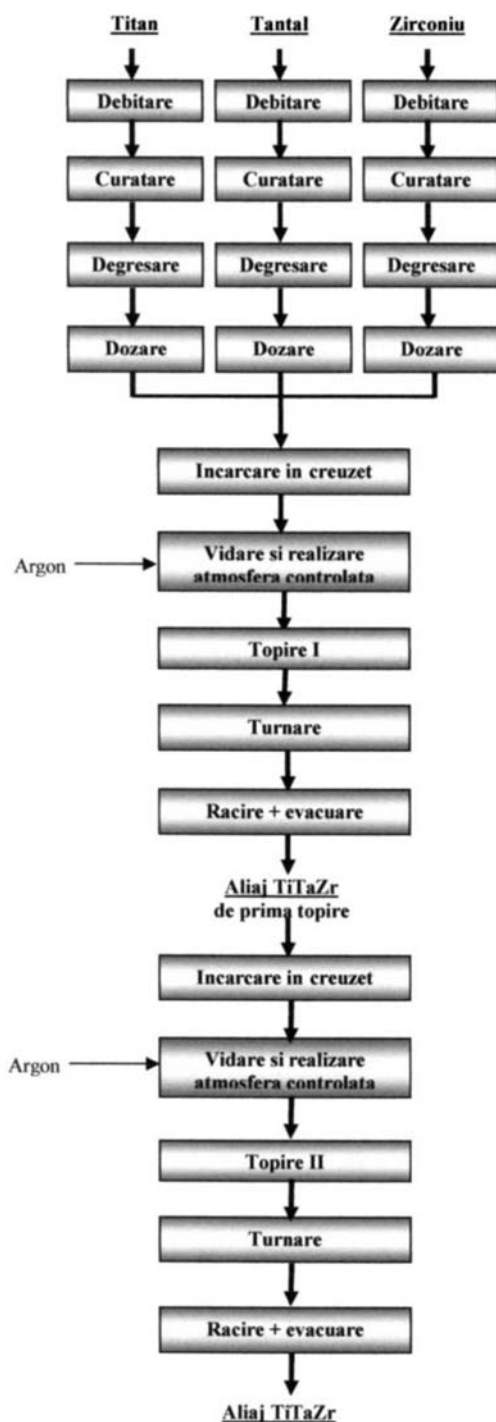
5

(51) Int.Cl.

**C22C 29/02** (2006.01);

**B22F 7/06** (2006.01);

**B22C 3/00** (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 371/2019