



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **19.09.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.05.2013 BOPI nr. 5/2013

(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, TANTAL ȘI ZIRCONIU, CU
BIOCOMPATIBILITATE RIDICATĂ, ȘI PROCEDEU DE
OBTINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un aliaj pe bază de titan, având în compoziție elemente cu biocompatibilitate ridicată, și la un procedeu de obținere a acestuia, aliajul fiind folosit, în special, pentru execuția implanturilor spinale și a altor aplicații în ortopedie. Aliajul conform invenției are următoarea compoziție chimică, exprimată în procente în greutate: 70% Ti, 25% Ta și 5% Zr. Procedeu conform invenției constă în cântărirea cantităților de titan, tantal și zirconiu, conform compoziției nominale stabilită, introducerea acestora, într-un cuptor cu creuzet rece aflat în levitație, în ordinea descrescătoare a punctului lor de topire, urmată de vidarea incintei de

lucru și realizarea unei atmosfere protejate de argon, după care, prin creșterea puterii cuptorului, se efectuează topirea aliajului în stare de levitație, la o temperatură de peste 2000°C, turnarea gravitațională în lingotieră, realizată prin reducerea bruscă a puterii cuptorului, răcirea lingoului în atmosferă controlată, timp de 15 min, și extragerea acestuia din lingotieră, după care are loc încă o topire a lingoului, în aceleași condiții de levitație și temperatură, ca și la prima topire.

Revendicări: 3
Figuri: 1



DESCRIERE

Aliaj pe baza de titan, tantal si zirconiu, 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 β ($Ti13Nb13Zr$) si aliaje de tip β ($Ti15Mo5Zr3Al$, $Ti12Mo6Zr2Fe$, $Ti15Mo$, $Ti15Mo3Nb3Al0,2Si$, $Ti15Mo3Nb3Al0,3O$).

Pasivarea naturala a biomaterialelor cu baza titan, pe suprafata carora se formeaza un film dens si coerent cu substrat metalic, de grosime nanometrica, compus in principal din TiO_2 , determina o aparenta bioactivitate a acestora. 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) în vederea osteointegrării implantelor și pentru crearea de interfețe stabile implant / țesut constituie o direcție nouă în cercetarea mondială. Grosimea, compoziția chimică, structura, morfologia și topografia filmelor superficiale ale implantelor afectează viteza de creștere, orientarea și tipul proteinelor specifice celulelor osoase sau altor tipuri de celule. În acest sens, se cercetează mai multe cai de îmbunătățire a topografiei suprafeței implantelor din biomateriale cu bază titan prin tratamente superficiale de tip anodizare, electropolizare, pasivare sau oxidare și prin tehnica acoperirilor bioactive prin metode electrochimice, sol-gel, pulverizare urmată de depunere sau sinterizare.

De mare actualitate în prezent este Deformarea Plastică Severă (SPD), prin care se obțin metale și aliaje cu microstructură specială - cu structură microcristalină (MC), cu granulație ultrafină (UFC) sau chiar cu dimensiuni (de grăunte sub 100 nm) nanocristaline (NC). Interesul pentru acest domeniu a crescut semnificativ odată cu reușita obținerii unor proprietăți ale materialelor cu totul speciale, ca de exemplu creșterea rezistenței la tracțiune în condiții de exploatare severe, sau creșterea ductilității. Dacă în anii '80 ai secolului trecut se efectuau primele încercări de obținere a materialelor UFC sau NC prin metode de 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

- când este prezent zirconiu, să se regasească într-un procent de 10 - 13 % din greutatea aliajului;
- zirconiu conținut să aibă între 5 și 7 % în greutate aliajului.

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

Hoars și Mears (1966) și Pourbaix (1984), pe baza stabilității electrochimice a elementelor, au sugerat utilizarea Ti, Nb, Zr și Ta drept constituenți elementari pentru obținerea unor aliaje cu rezistență la coroziune îmbunătățită. Într-un efort de a îmbunătăți proprietățile de rezistență la coroziune a aliajului de titan și de a reduce modul de elasticitate, Davidson și Kovacs (Patent SUA nr. 5169597) au dezvoltat o gamă de aliaje de titan, cu destinația pentru executia 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 executia 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 termo-mecanice care să asigure transformări în toată masa aliajului. La suprafața aliajului se poate obține un strat de oxid sau de nitrură (prin difuzie sau prin implantare ionică) cu o duritate foarte ridicată, așa cum se arată în patentele SUA nr. 5372660, 5282852, 5370694 și 5496359 respectiv 5498302 și 5334264.

Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolvă invenția

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

Aliajul are o compoziție chimică originală, conține elemente cu biocompatibilitate ridicată, eliminând orice posibilitate de apariție a produșilor toxici de coroziune în zona de contact a materialului cu țesuturile umane. O serie de cercetări citologice asupra unor culturi de celule vii au arătat că, din cele cca. 70 de metale din sistemul periodic, doar 5 sunt

tolerate de către celule (fără a avea loc o încetinire a funcțiilor și dezvoltării acestora). În ordine, sunt astfel considerate ca netoxice Ti, Ta, Zr, Pt și limitat Nb. Cercetarile au aratat, de asemenea, ca Ti, Nb, Zr, Pd și 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 tehnica pe care o rezolva inventia consta in aceea ca sinteza acestuia se realizeaza in cuptor de topire cu creuzet rece (in levitatie), in atmosfera controlata, ceea ce impiedica impurificarea sa si ii asigura o omogenitate foarte ridicata.

Expunerea inventiei

Cerintele legislatiei si standardelor europene si nationale din domeniu materialelor pentru dispozitive medicale implantabile reliefeaza faptul ca un biomaterial ideal pentru 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 ridicata reprezinta o proprietate importantă pentru comportarea implantului în corpul uman.

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

.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 prezenta in aliajul cu baza titan a tantalului si zirconiului s-a urmarit cresterea rezistentei la uzura, evitandu-se pe aceasta cale antrenarea de particule fine de biomaterial in fluidele biologice, asa cum se intampla in cazul materialelor cu rezistenta mica la uzura (Ti 6Al 4V-ELI).

In afara de rezistenta la uzura, foarte importante sunt pentru aceste biomateriale rezistenta la tractiune si duritatea. De asemenea, pentru materialele implantabile pe termen

lung, 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). 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 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 vascularizării 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: 70 %; Ta: 25 %; Zr: 5 %.

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

Initial, cercetarile in domeniul biomaterialelor au avut ca scop obtinerea de noi materiale a caror cerinta majora era minimizarea respingerii lor de catre organismul uman - biomateriale de generatia intai. Astazi, acestea au intrat intr-o noua faza – generatia a doua - in care se cere proiectarea unor biomateriale cu proprietati bioactive, schimband stimuli cu tesutul inconjurator si inducand reactii specifice celulare. Biomaterialele de acest tip sunt cunoscute sub denumirea de „bioinsirate”, adica insirate 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-Ta-Zr 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 TiTaZr, asupra interactiunilor dintre aceste elemente precum si a interactiuni lor cu gazele (oxigen, azot, hidrogen), evidentiaza urmatoarele aspecte:

- titanul, tantalul si zirconiu sunt metale foarte reactive fata de gaze (oxigen, hidrogen, azot), gaze care influenteaza caracteristicile lor mecanice atat ca metale pure cat si in combinatii sub forma de aliaje;
- tantalul este un element cu temperatura de topire (3017°C) si densitate ($16,69\text{ kg/dm}^3$) mari;
- titanul si zirconiu au temperaturi de topire (Ti - 1668°C , Zr - 1852°C) si densitati (Ti - $4,51\text{ kg/dm}^3$, Zr - $6,5\text{ kg/dm}^3$) apropiate;
- diagrama binara de echilibru Ti-Ta scoate in evidenta solubilitatea totala in stare lichida a tantalului, cu formarea de solutii solide.

Aceste observatii au fundamentat alegerea instalatiei de elaborare a aliajului pe baza de titan cu adaos de 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 TiTaZr 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 TiTaZr 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, fină, omogenă, atât din punct de vedere al compoziției chimice cât și al dimensiunii și formei graunților, structura care avantajează prelucrarea termomecanică a acestuia;
- prin topire în cuptorul cu creuzet rece nu este necesară realizarea de prealiaje, ca în cazul altor procedee;
- aliajul obținut poate fi prelucrat prin Deformare Plastică Severă, pentru obținerea structurii nano-cristaline, situație în care proprietățile sale mecanice se îmbunătățesc;
- suprafața implantului obținut din aliajul care face obiectul brevetului poate fi manipulată prin tratamente care să-i îmbunătățească osteointegrarea.

Prezentarea figurilor din desene

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

Prezentarea în detaliu a unui mod de realizare a invenției revendicate

În continuare se da un exemplu de realizare a invenției.

Echipamentul de lucru

Elaborarea aliajului pe baza 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:

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

La topirea în cuptorul cu levitație magnetică, materialul supus topirii este încărcat într-un creuzet din cupru în formă de cupă, amplasat într-o încălțită 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 încălțite generează un câmp magnetic variabil de intensitate mare. Variația câmpului magnetic induce curenți de tip Foucault în material, care se încălzesc prin efect Joule. În plus, acest câmp magnetic intens menține aliajul topit în levitație până la turnare și permite omogenizarea metalului lichid. Obținerea parametrilor necesari topirii se realizează prin variația parametrilor de putere ai cuptorului.

Fluxul tehnologic

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

- pregătirea materiilor prime, Ti, Ta, Zr prin debitare la dimensiuni corespunzătoare;
- degresarea cu solvenți organici volatili (ex: acetona);
- dozarea prin cântărire a materiilor prime conform calculului de sarcină;

- incarcarea materiilor prime in creuzetul cuptorului;
- vidarea instalatiei si realizarea atmosferei controlate (Ar) in incinta de topire;
- topirea sarjei prin reglarea puterii electrice;
- turnarea;
- evacuarea lingoului din lingotiera;
- Incarcarea lingoului pentru retopire;
- vidarea instalatiei si realizarea atmosferei controlate (Ar) in incinta de topire;
- retopirea;
- turnarea;
- evacuarea lingoului retopit.

Materiile prime

Având în vedere destinația aliajului, pentru aplicatiile medicale, se impune respectarea riguroasa a calității materialelor metalice utilizate la sinteza acestui material. Gradul de puritate al materiilor prime influenteaza conținutul impurităților, inclusiv al celor gazoase (oxigen, azot, hidrogen) care sunt foarte strict limitate (0,2 %O₂; 0,05 %N₂, 0,0125 %H₂).

Pentru obținerea aliajului TiZrNbTa in cuptorul cu creuzet rece se utilizeaza:

- *titan metalic*, cu compoziția conform ASTM F 67, avand 0,20 % Fe, 0,03 % N₂, 0,18 % O₂, max. 0,015 % H₂, 0,08 % C, rest Ti;
- *tantal metalic*, 99.59 % cu compozitia: 0,01 % Fe; 0,05 % Si; 0,02 % Mo; 0,05 % W; 0,01 % Ti; 0,01 % Ni; 0,03 % O₂; 0,01% C; 0,0015 % H₂; 0,01 % N₂; 0,2 % Nb; rest Ta.
- *zirconiu metalic*, 99,6 % cu compozitia: 0,01 % Fe; 0,035 % Si; 0,03 % Mo; 0,05 % W; 0,01 % Ti; 0,02 % Ni; 0,02 % O₂; 0,01 % C; 0,0015 % H₂; 0,01 % N₂; 0,2 % Nb; rest zirconiu;

Pregătirea materiilor prime

Pregătirea materiilor prime consta in debitarea metalelor la dimensiunea necesara si degresarea acestora. Materiile prime se debiteaza in bucati cu dimensiunile de maxim 10x5x5 mm. Dupa debitare se executa degresarea in solventi organici volatili pentru indepartarea eventualelor urme de grasimi superficiale ce ar putea afecta calitatea atmosferei de protectie din incinta cuptorului si in acelasi timp calitatea aliajului topit (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

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

Titanul, tantalul, si zirconiu, 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	70	70,00
Tantal	25	25,00
Zirconiu	5	5,00
Total	100	100,00

Incarcarea in creuzetul de topire

Materiile prime se introduc in creuzet in ordinea descrescatoare a punctului de topire; astfel, intai se incarca tantalul, apoi 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, 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.

19-09-2011

Incarcarea lingoului pentru retopire

Lingoul de prima topire se introduce in creuzet, pentru retopirea sa.

Vidarea si realizarea atmosferei controlate

Vidarea si realizarea atmosferei inerte se efectueaza in conditii similare celor de la prima topire.

Retopirea

Retopirea lingoului se face in aceleasi conditii si la aceasi parametri ai cuptorului ca cei de la prima topire.

Turnarea

Dupa topire, aliajul se toarna in lingotiera, se asteapta racirea lingoului timp de cca. 15 minute, dupa care se desprinde lingotiera de cuptor si se scoate lingoul rezultat (cu diametrul de 20 mm, lungimea de cca. 70 mm si masa de 99,60 g).

Bilantul de materiale

Bilantul de materiale pe elemente arata un randament la faza de topire de 99,60 %. Pierderile de 0,4 % 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, Ta, Zr sub forma de bucati metalice	100,00	Lingou Φ 20 mm	99,60	99,60
		Pierderi totale	0,40	0,40
		- pierderi recuperabile ^{*)}	0,32	0,32
		- pierderi nerecuperabile ^{**)}	0,08	0,08

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

-^{**)} 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	5,02
Tantal	25,04
Titan	rest

Experimentarile efectuate pentru sinteza aliajului TiTaZr confirma alegerea corespunzatoare a tehnologiei, elaborarea aliajului in cuptor de topire in levitatie realizandu-se cu un randament mare (99,6 %). 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, tantal si zirconiu, cu biocompatibilitate ridicata si procedeu de obtinere

1. Aliaj pe baza de titan cu conținut de elemente biocompatibile, cu o compoziție chimică originală de 70 % Ti, 25 % Ta, 5 % Zr (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 70 % Ti, 25 % Ta, 5 % Zr, **caracterizat prin aceea că** are un conținut, in procente de greutate, de 100 % metale cu biocompatibilitate ridicata (70 % Ti, 25 % Ta si 5 %Zr).

3. Procedeu de obținere al aliajului pe baza de titan cu conținut de elemente biocompatibile, cu o compoziție chimică de 70 % Ti, 25 % Ta, 5 % Zr, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** se utilizează ca materii prime titan, tantal și zirconiu, 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, dupa care se realizeaza retopirea lingoului in aceleasi conditii ca si prima topire.

19-09-2011

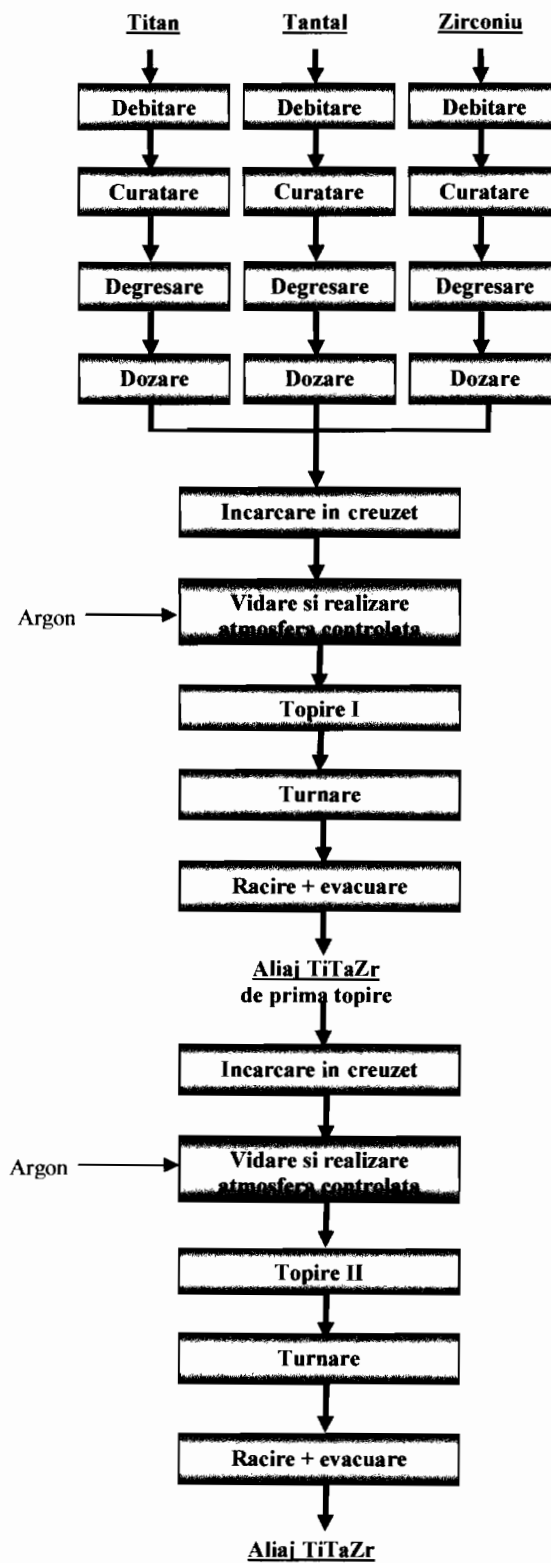


Figura nr. 1 – Schema cu etapele procedurii de obtinere al aliajului pe baza de titan cu continut de tantal si zirconiu