



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00981

(22) Data de depozit: 30.09.2011

(41) Data publicării cererii:
30.07.2013 BOPI nr. 7/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CERCETĂRI
METALURGICE - ICEM S.A.,
STR. MEHADIA NR. 39, SECTORUL 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• CARCEANU IRINA, STR.POLITEHNICII
NR.1, BL.11, SC.B, ET.1, AP.19, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• NEDELICU IOAN, ALEEA VALEA LUI
MIHAI NR.1, BL.D1, SC.4, ET.4, AP.40,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• NEDELICU DOREL, CALEA MOȘILOR
NR.233, BL.41, SC.1, ET.4, AP.13,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• CORBAN MIRCEA, CALEA CRÂNGAȘI
NR. 22, BL. 46, SC. A, AP. 14, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• TRUSCA ROXANA,
CALEA DOROBANȚILOR NR.111-131, BL.9,
SC.B, ET.6, AP.45, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **IMPLANT DENTAR REALIZAT PRIN TEHNICI SPECIFICE
METALURGIEI PULBERILOR DIN AMESTECURI
PULVERULENTE DE ALIAJE PE BAZĂ DE TI, ȘI PROCEDEU
DE REALIZARE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de aliaje biocompatibile pe bază de titan Ti_6Al_4V și Ti_6Al_7Nb , realizate din amestecuri compozite pulverulente, și la un procedeu de obținere a acestora, aliajele fiind destinate realizării implanturilor dentare. Compoziția conform invenției conține un amestec de pulberi 85...94% Ti - 5...10% Al - 1...5% V și 80...90% Ti - 5...10% Al - 5...10% Nb, un liant de presare compus din 2% parafină topită în soluție de benzen de concentrație 2%, și un liant organic compus din 50...60% parafină, 5...10% ceară de albine, 25...45% polietilenă și 0...5% acid stearic. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a. alierea mecanică a pulberilor metalice într-o moară planetară cu bile, cu atmosferă protectoare, având viteza de măcinare cuprinsă între 250...900 rot/min, durata de măcinare 1...5 h, gradul de umplere a incintei fiind de 25%, raportul în greutate bile/material = 3/1, rezultând o dimensiune a grăuntelui cuprinsă între 2...30 μm ,

b. omogenizarea în recipienti cilindrici rotativi timp de 1, 5 h,

c. liere cu parafină topită într-un mojar de porțelan, sitare pe site de 100 μm și introducerea amestecului în tăvi, pentru uscare în aer liber, timp de 12 h,

d. prepararea liantului organic cu raportul ceruri/polimeri = 0,74...2,09 și raportul parafină/ ceară de albină = 1...6, topirea și amestecarea componentelor liantului pe o plită electrică, la o temperatură cuprinsă între 120...135°C,

e. dozarea materiilor prime în funcție de mărirea șarjei, pentru un amestec plastifiant cu un conținut de liant cuprins între 6...10% greutate,

f. amestecarea și omogenizarea pulberii metalice cu liantul organic, timp de 3...6 h, într-un malaxor de laborator cu două brațe și palete în formă de σ , cu viteza de rotație a brațelor de 20...50 rot/min, amestecul având o temperatură de 120...140°C și o temperatură de evacuare de 20°C,

g. măcinarea în mojar mecanic de agat și sitare pe sită cu ochiuri de 0,4 mm.

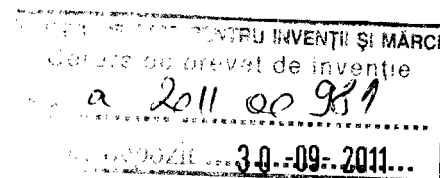
Revendicări: 7

Figuri: 1



24

Implant dentar realizat prin tehnici specifice metalurgiei pulberilor din amestecuri pulverulente de aliaje pe baza de Ti si procedeu de realizare al acestuia



Descrierea invenției

Invenția se refera la stabilirea unor tehnologii integrate de realizare al unui implant dentar din amestecuri compozite pulverulente de aliaje de titan Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, și procedeu de realizare al acestuia.

Caracteristicile fizico-chimice pe care le posedă aliajele de Ti sunt: ► caracteristici fizico-mecanice de excepție; ► rezistență mecanică ridicată asociată cu densitate mică; ► coeficient de dilatare mic la temperaturi între 20 – 50 °C; ► modul de elasticitate scăzut; -rezistență la coroziune; ► rezistență la acizi organici; -rezistență la soluții alcaline și cloruri; ► compoziție chimică de înaltă puritate; -conținut mic de gaze (H, O, N).

Titanul poate fi aliat cu diferite elemente pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice (rezistența mecanică la temperaturi ridicate, rezistența la întindere, răspunsul la tratamentele termice de uzură, sudabilitatea și deformabilitatea.. Se cunoaște faptul că titanul nealiat prezintă rezistență mecanică scăzută și o rezistență relativ slabă la uzură.

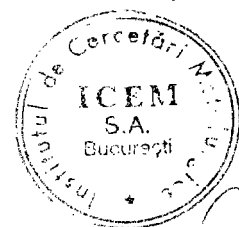
Titanul pur suportă o trecere de la o structură hexagonală compactă (faza α) la o structură cubică cu volum centrat (faza β) la temperatura de 883 °C. Acesta rămâne în structura cristalografică până la topire la 1672°C.

Elementele de aliere pot fi adăugate pentru stabilizarea uneia sau alteia din aceste faze, prin ridicarea sau scăderea temperaturilor de tranziție. Pentru ca prin aliere să se obțină rezultatele scontate, metalul de bază trebuie supus în prealabil unor operații de purificare, de micșorare a concentrațiilor elementelor de impurități însoțitoare sau întâmplătoare, care au o influență dăunătoare asupra proprietăților, utilizând în acest scop cele mai avansate tehnologii.

Principalele elemente impurificatoare în titan sunt: O, N, C, H, Fe, Si. Uneori, aceste impurități sunt considerate și utilizate ca elemente de aliere pentru îmbunătățirea unor proprietăți, și controlându-se riguros conținutul lor în aliaj.

În titan, principalele elemente de aliere sunt : Al, Mo, V, Mn, Sn, Cr, Cu, Co, W, Ta, Fe, Si. Elemente precum Al, Ga, și Sn, cu elementele interstițiale (C, O, și N) stabilizează faza α , rezultând un aliaj de titan α . Pe de altă parte, elemente precum V, Nb, Ta, și Mo, stabilizează faza β .

Există de asemenea aliaje de titan a căror compoziție la temperatura camerei reprezintă un amestec de stabilizatori α și β . Aliajul de titan α , în general folosit în industria aerospațială, este sudabil, este mai rezistent la oxidare și are o rezistență superioară la temperaturi ridicate. Însă aliajul de titan α este dificil de realizat și de prelucrat la rece. Aliajul de titan β are sudabilitate și o



formabilitate bună la temperaturi scăzute, și poate fi potrivit pentru aplicații dentare și ortopedice. Aliajele de titan α - β prezintă o bună rezistență mecanică, ca urmare a structurii fazei duplex. Cel mai cunoscut aliaj de titan α - β este TiAl6V4. Introducerea Nb în aliajele de titan s-a realizat la începutul anilor 1990, Nb posedând capacitatea de reducere a coeficientului de expansiune termică a titanului pur, având o rezistență la coroziune remarcabilă și o biocompatibilitate excelentă pe termen lung. Aliajul de TiAl6Nb7 prezintă o rezistență mai bună la uzură decât titanul pur, o rezistență mecanică ridicată și o excelentă capacitate de finisare a suprafeței.

Alierea mecanică permite obținerea de amestecuri omogene de pulberi compozite submicronice/nanometrice, deosebit de greu sau imposibil de realizat prin alte procedee.

Limitele procedeele clasice ale metalurgiei pulberilor (bazate pe presarea – presinterizarea – sinterizarea sistemelor pulverulente) sunt legate printre altele de complexitatea formelor geometrice ce pot fi realizate prin presare. O geometrie complexă poate fi obținută utilizând un eboș realizat prin presare, care este prelucrat în stare presată, presinterizată sau sinterizată (după caz), prin procedee convenționale (așchiere, frezare, rectificare) sau neconvenționale (electroeroziune, prelucrare cu scule diamantate); în toate aceste cazuri prețul de cost crește foarte mult.

Procedeele de formare în stare plastică elimină dezavantajele metalurgiei pulberilor “clasice”, legate în principal de restricțiile asupra formei geometrice, tensiunile interne datorate forțelor mari de presare, proprietățile neizotrope datorate unei distribuții neuniforme a densității piesei. Procedeele de formare în stare plastică – conform invenției - permit realizarea unor forme geometrice de mare complexitate cât mai aproape de forma finală prin utilizarea unor materii prime special aflate în stare plastică în condițiile specifice operației de formare.

De la început trebuie precizat că pentru optimizarea procesului de injecție se urmărește obținerea unui amestec plastifiat cu conținut maxim de pulbere pentru a micșora și controla contracția de sinterizare, pentru a menține integritatea formei în timpul eliminării liantului și în final pentru a asigura precizia dimensională a pieselor; în acest sens, conținutul de liant se situează la aprox. 6-10% greutate, ceea ce corespunde la un conținut de 30–70% volum pulbere în amestec. Componentii unui amestec plastifiat sunt deci pulberea metalică și liantul organic.

La baza realizării prezentei invenții au stat următoarele idei:

- realizarea unor amestecuri pulverulente omogene Ti6Al4V, Ti6Al7Nb ce prezintă constituenți parțial solubili, prin aliere mecanică;
- obținerea unui liant organic multicomponent pe baza de ceruri compatibil cu amestecurile omogene de pulberi Ti6Al4V, Ti6Al7Nb;
- realizarea unei structuri poroase ce favorizează procesul de osteointegrare;
- obținerea unui material cu un comportament elastic mai apropiat de cel al osului uman;



- fabricarea unui implant dentar cu profil geometric complex din amestecuri plastifiante de pulberi compozite aliate mecanic Ti6Al4V, Ti6Al7Nb;

- reducerea costurilor de producție prin eliminarea operațiilor de prelucrare intermediare;

Compozitia – conform invenției – prezintă avantaje care constau în faptul că prin utilizarea unor pulberi cu granulații diferite, cu fracții granulometrice reglate ($2\mu\text{m} < d < 30\mu\text{m}$) care permit obținerea unei suspensii omogene cu distribuție uniformă a pulberii metalice în liantul organic multicomponent.

În continuare prezentăm un exemplu de realizare a invenției în următoarea variantă tehnologică:

Proces tehnologic de obținere a pulberilor compozite Ti6Al4V, Ti6Al7Nb aliate mecanic

Nr. crt.	Operație tehnologică	Utilaje și SDV-uri	Materiale folosite	Caracteristici tehnice ale operației	Observații
0	1	2	3	4	5
1.	Aliere mecanica	<ul style="list-style-type: none"> moara planetara cu bile cu atmosfera controlata; 	Pulberi de titan, aluminiu, vanadiu respectiv niobiu	<ul style="list-style-type: none"> Viteza de macinare: 250-900rot/min; Durata de macinare: 1-5h; Gradul de umplere al incintei: 25%; Raportul în greutate bile/material: 3/1. 	Se va asigura o etanșare corespunzătoare a incintelor morii planetare.
2.	Omogenizarea amestecului de pulberi aliate mecanic Ti6Al4V; Ti6Al7Nb	<ul style="list-style-type: none"> dispozitiv rotativ prevăzut cu recipienti cilindrici cu diametrul $\phi = 75$ mm, și lungimea $L=95$ mm. Turația la care funcționează acesta este $n=60$rot/min. 	Amestec omogen de pulberi aliate mecanic Ti6Al4V, Ti6Al7Nb obținute în cadrul operației desfășurate la punctul 1.	<ul style="list-style-type: none"> Pulberile se dozează gravimetric în următoarea proporție: 94-85%Ti-5-10%Al-1-5%V respectiv 90-80%Ti-5-10%Al-5-10%Nb (măcinare uscată) și se introduc în recipienti cilindrici, închiși etanș, fixați pe un dispozitiv rotativ; Cantitatea amestec/șarjă: 10Kg; Durata omogenizării: 1.5 h. 	Control pentru determinarea dimensiunii medii de particule- Diametru mediu Fischer FSSS.
3.	Liere cu parafină tip A și uscare	<ul style="list-style-type: none"> mojar de porțelan; sită standardizată de $100\mu\text{m}$; tăvi de uscare; 	<ul style="list-style-type: none"> benzen; parafină transparentă tip A; 	<ul style="list-style-type: none"> Introducerea liantului de presare: 2% parafină în stare topită (topirea se execută în soluție de benzen de concentrație 2%); Omogenizarea amestecului cu soluția de parafina se realizează manual, în mojar de porțelan. Amestecul umed se sitează pe site de $100\mu\text{m}$ și apoi se introduce în tavi pentru uscare în aer liber circa 12h. 	Control: dozarea parafinei prin metoda extracției cu un solvent organic în aparatul Soxhlet.
4.	Control tehnic final	<ul style="list-style-type: none"> Balanța analitică; Microscop metalografic; Aparat pentru determinarea densității, vitezei de curgere; Balanță Sartorius pentru determinarea densității. 	Amestec de pulberi aliat mecanic Ti6Al4V respectiv Ti6Al7Nb	<ul style="list-style-type: none"> Se vor efectua: - control vizual; - determinarea densității conform SR ISO 3369; - analiza metalografică la microscopul optic. 	Control pentru determinarea dimensiunii medii de particule- Diametru mediu Fischer FSSS
5.	Norme de protecția muncii	-	-	Se vor respecta NPM specifice sectoarelor de procesare a pulberilor metalice	-



**Proces tehnologic de obtinere a amestecurilor plastifiante din pulberi aliate mecanic Ti6Al4V,
Ti6Al7Nb utilizate la formarea în stare plastică**

Nr. crt.	Denumirea operației	Utilaj	Parametrii procesului	Observații
0	1	2	3	4
1.	Preparare liant organic	-	Compoziție liant: - parafină: 50-60% - ceară de albine: 5-10% - polietilenă: 25-45% - acid stearic: 0-5%	-
2.	Dozarea componentilor liantului	Balanță analitică	Dozarea componentilor se realizează în raportul: raportul ceruri/polimeri = 0.74-2.09; raportul parafină/ceară de albină = 1.0-6.0;	-
3.	Topirea componentilor liantului	- plită electrică (sau bac de gaz); și sită azbest - vas de ceramică - baghete de sticlă	Temperatura: 120-135°C	Se vor încălzi componentii liantului și se va amesteca pentru omogenizare.
4.	Dozarea materiilor prime (pulbere metalică, liant organic)	- Cântar (max. 10 kg) - Balanță analitică	Funcție de mărimea șarjei se dozează materiile prime pentru un amestec plastifiat cu un conținut de liant de (6-10)% greutate.	-
5.	Amestecarea pulberii metalice cu liantul organic și omogenizarea amestecului plastifiant	- malaxor de laborator cu două brațe și palete în formă de sigma - regulator de temperatură (agent de încălzire: ulei K90)	Viteza de rotație a brațelor malaxorului: 20-50 rot/min. Temperatura amestecului din malaxor: 120-140°C. Timp de amestecare: 3-6 ore.	În liantul topit se adaugă trepte sub agitare, pulberea metalică. Întreruperea încălzirii uleiului și menținerea funcționării pompei de recirculare a acestuia. Evacuarea materialului din malaxor se face la temperatura camerei (20°C).
6.	Măcinare	Mojar mecanic de agat		Se va reintroduce la mojarare refuzul sitei până când tot materialul trece prin sita de 0,4 mm.
7.	Sitare	Sită având dimensiunea ochiurilor 0,4 mm	-	-
8.	Control - densitate - conținut de liant - proprietăți reologice	Balanță analitică. Instalație de extracție Soxhlet. Complex reologic.	Valorile de control se stabilesc funcție de conținutul de pulbere din amestec și de caracteristicile pulberii metalice.	STAS 9472/3 ISO 4495 Se vor trasa curbele de variație a vâscozității funcție de viteza de forfecare și temperatură în domeniul 130-160°C.

Procesul tehnologic de formare a pieselor prin injecție constă în amestecarea materialului pulverulent cu un liant, injecția amestecului plastifiant într-o matriță, delierea și sinterizarea reperelor injectate în vederea obținerii proprietăților fizico-mecanice și preciziei dimensionale dorite pentru piesa finală.

Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- permite obținerea unor semifabricate în stare plastică, cu profile geometrice complexe - geometria pieselor obținute este foarte apropiată de cea finală și densități apropiate de densitatea teoretică - ceea ce conduce la eliminarea unor operații de prelucrare, la economii de materiale și costuri de fabricație;



- permite realizarea unor piese cu porozitate reziduală (3÷7%), favorabila procesului de osteointegrare, contracție uniformă, proprietăți fizico-mecanice ridicate, modul de elasticitate apropiat de cel al osului uman și structură izotropă precum și toleranțe dimensionale strânse și rugozitate redusă în stare sinterizată;

- utilizarea în compoziția de baza a unor amestecuri omogene pulverulente din pulberi aliate mecanic cu granulație fină permite creșterea sinterizabilității, efect datorat energiei libere superficiale mari și reactivității superioare a pulberii;

- din punct de vedere economic, avantajele sunt legate de investiții reduse, productivitatea mare a procedurii, posibilitatea de recirculare a deșeurilor, duratele reduse de pregătire a fabricației pentru repere noi și o mare adaptabilitate la cerințele pieței.



Revendicari

1. Compozitie pe baza de amestecuri de pulberi compozite Ti6Al4V, Ti6Al7Nb aliate mecanic (94-85)%Ti-(5-10)%Al-(1-5)%V respectiv (90-80)%Ti-(5-10)%Al-(5-10)%Nb macinate in mori cu bile de mare energie, cu atmosfera protectoare, avand urmatorii parametrii de macinare:-Viteza de macinare: 250-900rot/min; - Durata de macinare: 1-5h; - Gradul de umplere al incintei: 25%; - Raportul în greutate bile/material: 3/1; **caracterizata prin aceea ca permite obtinerea unor pulberi cu granulatie foarte fina ($2\mu\text{m} < d < 30\mu\text{m}$) ceea ce asigura obtinerea unei suspensii omogene cu distributie uniforma a pulberii metalice în liantul organic multicomponent..**

2. Compozitia amestecului plastifiant caracterizata prin aceea ca pe langa pulberile compozite aliate mecanic Ti6Al4V, Ti6Al7Nb si liantul de presare-parafina tip A (2%), mai contine si (6-10)% gr. liant organic termoplastice pe baza de parafină – ceară de albine – polietilenă.

3. Compozitie conform revendicarii 2, caracterizata prin aceea ca liantul este compus in procente de greutate din: 50-60% parafină; 5-10% ceară de albine; 45-25% polietilenă; 0-5% acid stearic.

4. Compozitie conform revendicarii 2, caracterizata prin aceea ca amestecul plastifiant optimizat contine un liant multicomponent cu raportul ceruri/polimeri situat în intervalul (0.74-2.09) respectiv raportul parafina/ceara de albine are valori cuprinse între (1.0-6.0) și un adaos de 2% acid stearic - substanță cu proprietăți tensoactive care contribuie la îmbunătățirea proprietăților reologice ale amestecului plastifiat.

5. Compozitie amestec plastifiant caracterizata prin faptul ca se prezinta in stare plastica la temperaturi cuprinse in intervalul (120-135°C), amestecarea in malaxor realizandu-se cu viteze de rotatie de cca. 20-50 rot/min timp de 3-6 ore, amestecul plastifiant astfel obtinut putand fi procesat prin procedeul de injectie in stare plastica.

6. Compozitia amestecului plastifiant, caracterizata prin aceea ca la sfarsitul procesarii termice rezulta un material cu porozitate controlata max. 7%, ce confera proprietati de osteointegrare excelente.

7. Compozitia amestecului plastifiant, caracterizata prin aceea ca la finalul procesarii materialul prezinta un modul de elasticitate (cca. 50 daN/mm²), mai apropiat de cel al osului uman (cca. 1 daN/mm²).

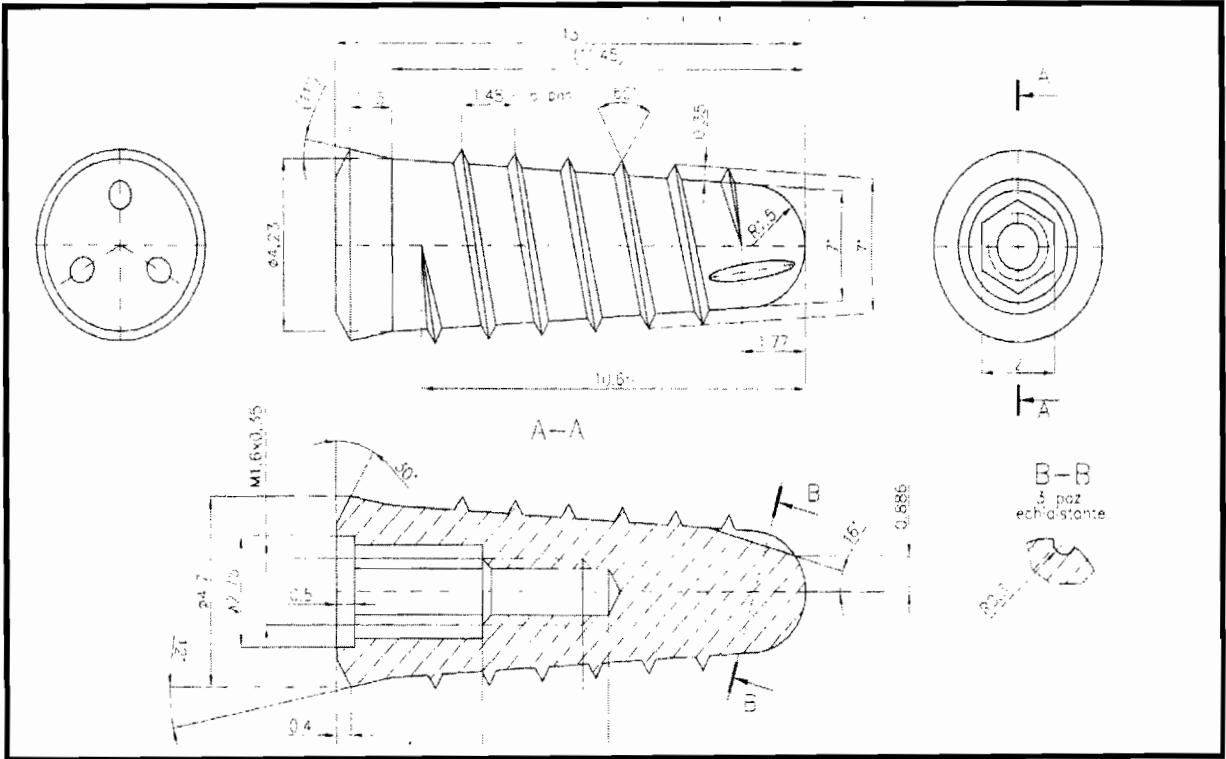


Figura 1 - Implant dentar cu profil geometric complex din amestecuri plastifiante de pulberi
compozite aliate mecanic Ti6Al4V, Ti6Al7Nb;