



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2012 00673**

(22) Data de depozit: **21/09/2012**

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

(41) Data publicării cererii:
28/03/2014 BOPI nr. **3/2014**

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

(72) Inventatori:
• **IVĂNESCU STELIANA**,
STR.LUNCA BRADULUI NR.6, BL. M31,
SC. A, AP. 21, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;

• **STANCIU DOINA ECATERINA**,
STR. MARIA GHICULEASA NR. 45,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 127102 B1; RO 2011-00918;
US 2005070990 A1

(54) **ALIAJ DE TITAN BIOCMPATIBIL TIP Ti-Zr-Nb-Ta
PENTRU APLICAȚII MEDICALE**



RO 129303 B1

1 Inventția se referă la un aliaj pe bază de titan, cu o compoziție chimică ce conține ele-
mente de aliere netoxice și nealergice: Nb, Zr, Ta, care îi conferă o biocompatibilitate înaltă.
3 Aliajul este destinat unor aplicații medicale, pentru execuția de implanturi ortopedice.

5 Implanturile ortopedice sunt produse cu înalt grad de complexitate, cu rolul de a sub-
stitui țesutul osos afectat de traume sau de osteoporoză, și trebuie să respecte norme de
calitate stricte, pentru a realiza o vindecare rapidă și a nu afecta sănătatea pacienților prin
7 reacții adverse. În acest sens, cerințele se referă în primul rând la materialele pentru execuția
implanturilor, respectiv, la biocompatibilitatea lor interfacială, adică proprietatea de a fi bine
9 tolerate de țesuturi (histocompatibilitate), fără efecte citotoxice, cancerigene sau mutagene,
cu rezistență la coroziunea în mediul fiziologic natural, pentru a provoca răspunsul biologic
11 necesar și dorit al organismului. În același timp biomaterialele trebuie să aibă caracteristici
fizico-mecanice adecvate, compatibile cu cele ale osului uman, cum sunt o excelență rezis-
13 tență la oboseală, rezistență la întindere, rezistență la uzură, modul de elasticitate cu valoare
mică, duritate bună și densitate mică.

15 Preocuparea pe plan mondial de îmbunătățire a tehnologiilor tradiționale de execuție
a implanturilor și a biomaterialelor din care acestea se execută are ca scop final dezvoltarea
17 unei noi generații de implanturi multifuncționale, mai ușor de integrat în corpul pacientului,
și cu performanțe pe termen lung.

19 Referitor la materialul de implant, tendințele actuale atât în cercetare, cât și în prac-
tica medicală urmăresc utilizarea unor materiale cu caracteristici biologice, biomecanice și
21 de biosecuritate cât mai performante, cu avantaje atât în ceea ce privește biocompatibilitatea
cu țesutul uman, cât și evitarea riscurilor de infecții sau de respingere după implantare.

23 Titanul a fost de mult timp adoptat ca material corespunzător pentru utilizarea în
aplicații biomedicale, în special pentru implanturi dentare, datorită înaltei biocompatibilități
25 (rezistență bună la coroziune în mediul biologic, citotoxicitate redusă, comparativ cu alte
metale, ca: Ni, Co, Fe, Pd, Sn) și bună stabilitate *in vivo*. Titanul și aliajele sale s-au impus
27 în medicina reparatorie pentru că posedă și alte caracteristici care se cer materialelor pentru
implanturi, și anume: proprietăți mecanice bune (rezistență la oboseală, modul de elasticitate
29 mai scăzut decât al oțelului inoxidabil sau al aliajelor CoCr, rezistență satisfăcătoare la
uzură), un bun raport: rezistență mecanică/densitate și preț accesibil.

31 Biomaterialele pe bază de titan au multiple utilizări în implantologie pentru lucrări în
stomatologie, ortopedie, chirurgia maxilo-facială, chirurgia coloanei vertebrale, chirurgia
33 cardiovasculară. Materialul de implant cel mai utilizat în marea majoritate a acestor aplicații
este TiAl6V4 și, mai recent, Ti6Al7Nb. S-a demonstrat că aliajul Ti6Al4V are o rezistență
35 scăzută la uzură, particule fine fiind adesea detectate în țesuturile și organele asociate
implantului confecționat din acest material. Deseori aceste particule de TiAl6V4 au fost
37 cauza unor inflamații, fiind implicate în osteoliză. În același timp au apărut numeroase
semnale referitoare la toxicitatea vanadiului, precum și la efectul negativ asupra organismului
39 uman, datorat prezenței unei concentrații de ioni de aluminiu. În ultimul timp, au fost dez-
voltate cercetări aprofundate în UE, în USA, dar mai ales în China și Japonia, privind
41 influența prezenței unora dintre elementele de aliere ale titanului asupra celulelor osteoblaste
și fibroblaste din țesuturile învecinate implanturilor, adică la interfața implant/țesut. Aceste
43 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
45 senilă tip Alzheimer.

În ultima perioadă, pentru execuția implanturilor medicale au fost dezvoltate aliaje de
47 titan $\alpha+\beta$ fără conținut de vanadiu (Ti6Al7Nb, Ti5Al2,5Fe, Ti6Al6Nb1Ta, Ti5Al3Mo4Zr), dar
cu modul de elasticitate înalt (peste 110GPa) și, mai recent, fără aluminiu, de tip β

RO 129303 B1

(Ti13Nb13Zr, Ti45Nb, Ti15Mo, Ti30Ta, Ti35Zr10Nb, Ti35Nb7Zr5Ta, Ti29Nb13Ta4,6Zr/TNTZ), cu modul de elasticitate scăzut (80-50 GPa), apropiat de al osului uman (30GPa). 1
3

Nb, Ta și Zr sunt acum considerate ca cele mai sănătoase, sigure, netoxice și nealergice elemente de aliere pentru aliajele de titan, fiind demonstrate prin studii de cercetare rezistența la coroziune, proprietățile nealergice, compatibilitatea cu țesutul uman și înalta viabilitate a celulei, confirmând compatibilitatea biologică a acestor metale care pot fi utilizate în aliajele biomedicale sigure. 5
7

Cercetările curente teoretice și cu caracter aplicativ din universități și firme producătoare din USA, Japonia, China și țări ale UE au ca scop dezvoltarea de noi materiale avansate, pe bază de titan, cu diferite raporturi ale acestor elemente de aliere netoxice, pentru obținerea unei bune compatibilități mecanice cu țesutul uman (rezistență mecanică, ductilitate, proprietăți de uzură, modul de elasticitate scăzut, apropiat de al osului uman) sau pentru îmbunătățirea caracteristicilor de biofuncționalitate ale materialelor existente, pentru a răspunde noilor cerințe din domeniu. Un număr de aliaje de titan β , compuse din elemente netoxice și nealergice, cu modul de elasticitate scăzut, au fost dezvoltate sau sunt în curs de cercetare. Au fost studiate aliaje ca Ti30Nb_xTa5Zr (N. Sakaguchi, 2005), Ti30Nb10TaxZr, (N. Sakaguchi, 2006), pentru a evalua influența variației conținuturilor de Ta și Zr asupra proprietăților mecanice, rezultând, așa cum s-a demonstrat și în alte lucrări, că este dificil să scazi modulul elastic, păstrând un înalt nivel al proprietăților mecanice, acestea fiind influențate, dar nefiind strict corelate cu raportul elementelor de aliere. 9
11
13
15
17
19
21

Biomaterialele cu baza titan formează pe suprafață un film dens și coerent, de grosime nanometrică, ce este compus în principal din TiO₂, ceea ce determină la interfața implant/țesut o bioactivitate aparentă. Ele sunt totuși inerte ca abilități de osteointegrare, iar răspunsul țesutului gazdă nu este întotdeauna cel așteptat, motiv pentru care depunerea pe suprafața implanturilor a unor acoperiri de funcționalizare cu straturi subțiri biocompatibile creează interfețe stabile implant/țesut și previn infecțiile. Aceste acoperiri pot fi carburi metalice (TiC, TaC), oxizi metalici (ZrO₂), ceramici bioactive (fosfat tricalcic - TCP sau hidroxiapatita - HA), materiale care sunt mai puțin susceptibile la degradare electrochimică în mediul fiziologic, și asigură o mai bună osteointegrare a implanturilor. Acoperirile ideale trebuie să fie aderente, biocompatibile și osteoconductive. În plus, acestea trebuie să fie adecvate funcționalizării cu agenți osteogenici care conferă proprietăți de osteoinductivitate, și cu agenți terapeutici și/sau antibacterieni. Aceasta constituie o direcție actuală în cercetarea mondială. 23
25
27
29
31
33

Pot fi menționate câteva date referitoare la brevete din domeniu. 35

De exemplu, documentul de brevet **US 0070121 A1/2011**, autori Dong Geun Lee, Yong tae Lee, Xujun Mi, Wenjun Ye, Songxiao Hui, se referă la aliaje de titan tip β care nu includ elemente dăunătoare corpului uman, și au o excelentă biocompatibilitate. Aliajul care face obiectul brevetului conține ca elemente majoritare titan, niobiu și zirconiu, dar poate include și alte metale, ca tantal, hafniu, molibden, staniu. Aliajul are un modul elastic mai scăzut (50GPa), comparativ cu aliajele biomedicale tipice, și poate fi utilizat pentru oase artificiale, dinți artificiali, proteze artificiale de șold, precum și ca material pentru bunuri generale civile (rame de ochelari etc.). Aliajul are următoarea compoziție chimică: 37-41% Nb, 5-8% Zr și în rest Ti. 37
39
41
43

Andrew Fisk, Robert S., et. all sunt autorii documentului de brevet **US 0285714 A1/2009** care se referă la un aliaj β monofazic, cu conținut de tantal și titan, pentru dispozitive medicale implantabile. Aliajul conține 10-25% Ti și în rest Ta, are o rezistență mecanică între 550 și 1380 MPa, limita de curgere de 550-1030 MPa și alungirea 2-15%. Are proprietăți bune de prelucrare mecanică prin metode convenționale pentru fabricarea implanturilor. 45
47
49

RO 129303 B1

1 Documentul de brevet **US 0139617 A1/2009**, autor: Samuel Steinemann, se referă
la un aliaj binar monofazic Ti-Zr, adecvat pentru producția implanturilor chirurgicale, ce are
3 baza titan și conține cel puțin 19% Zr, dar mai mult de 10%, 0,1-0,3% oxigen ca element
aditiv durificator, și nu mai mult de 1% alte elemente aditive durificatoare sau impurități
5 tehnice.

Davidson și Kovacs (document de brevet **US 5169597/1999**) au dezvoltat o gamă de
7 aliaje de titan, pentru execuția de implanturi medicale, având compoziția, în procente de
greutate: 10-20% Nb sau 30-50% Nb și 13-20% Zr, sau suficient de mult Nb și/sau Zr care
9 să acționeze ca un stabilizator β (conform brevetului **US 5545227**). Exemplul cel mai
elocvent pentru această gamă de aliaje este cel având compoziția: Ti-13Nb-13Zr.

11 Este cunoscut și documentul **RO 127102 B1**, care prezintă un aliaj biocompatibil cu
80% Ti, 10% Zr, 5% Nb, 5% Ta, și un procedeu de obținere a acestuia, care, după o fază
13 preliminară de dozare a materiilor prime în procentele prestabilite, realizează topirea
acestora în cuptor cu creuzet rece, în levitație, prin introducerea în creuzet a șarjei în ordinea
15 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 turnarea gravitațională a
17 aliajului în lingotieră, cu reducerea bruscă a puterii cuptorului, și răcirea lingoului în
atmosfera controlată timp de circa 15 min, lingoul fiind apoi scos din lingotieră și retopit.

19 De asemenea, documentul **RO 2011-00918** prezintă un aliaj biocompatibil cu 70%Ti,
5%Zr și 25%Ta, și un procedeu de obținere a acestuia, care, după o fază preliminară de
21 dozare a materiilor prime în procentele prestabilite, realizează topirea acestora în cuptor cu
creuzet rece, în levitație, prin introducerea în creuzet a șarjei în ordinea descrescătoare a
23 punctului de topire, și vidarea incintei cuptorului, urmată de introducerea de argon și topirea
aliajului în levitație, la circa 2000°C, și apoi de turnarea gravitațională a aliajului în lingotieră,
25 cu reducerea bruscă a puterii cuptorului și răcirea lingoului în atmosferă controlată timp de
circa 15 min, lingoul fiind apoi scos din lingotieră și retopit, iar documentul
27 **US 2005070990 A1** prezintă un aliaj de titan biocompatibil, cu proprietăți mecanice
îmbunătățite, în particular tip Ti-Ta-Zr cu 22% Ta și 13% Zr.

29 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui aliaj de titan
biocompatibil tip Ti-Zr-Nb-Ta, cu proprietăți mecanice îmbunătățite.

31 Aliajul conform invenției rezolvă această problemă tehnică prin aceea că este
compus, în procente de greutate, din 65% Ti, 20% Nb, 10% Zr și 5% Ta, și are următoarele
33 proprietăți mecanice: modul de elasticitate: 59,96 GPa, alungire: 6,28%, rezistență la
tracțiune: $\sigma_{\max} = 883$ MPa, $\sigma_{0,2} = 566$ MPa și duritate de circa 240 HV.

35 Elementele de noutate privind aliajul pe bază de titan care face obiectul invenției se
referă la compoziția elementală.

37 Aliajul conform invenției, având o compoziție chimică originală cu baza titan și ele-
mente de aliere netoxice și nealergice: 20% niobiu, 10% zirconiu și 5% tantal, are o bună
39 rezistență la coroziune în fluidul biologic, proprietăți mecanice bune și o bună biocompa-
tibilitate în contact cu țesutul uman.

41 Avantajele invenției sunt următoarele:

43 - obținerea unui aliaj cu compatibilitate biologică ridicată, având în compoziția sa
numai elemente clasificate ca netoxice și nealergice (Ti, Nb, Zr, Ta);

45 - obținerea unui aliaj cu compatibilitate mecanică ridicată, bazată pe proprietăți fizice
și mecanice superioare: modul de elasticitate scăzut (59,26 GPa), alungire (6,28%),
rezistență la tracțiune ($\sigma_{\max} = 883$ MPa, $\sigma_{0,2} = 566$ MPa), duritate (240 Vickers), densitate
47 (6,13 g/cm³);

49 - utilizarea procedurii de topire în levitație în cuptor cu creuzet rece, în atmosferă
inertă de argon, asigură necontaminarea aliajului cu gaze și alte impurități;

RO 129303 B1

- elaborarea prin topire în levitație, în cuptor cu creuzet rece, asigură obținerea unui aliaj cu o structură compactă, fină și omogenă atât din punct de vedere al compoziției chimice, cât și al dimensiunii și formei grăunților, structură care este avantajoasă la prelucrarea termo-mecanică a acestuia.	1 3
Invenția este prezentată pe larg în continuare în legătură și cu figura ce reprezintă o schemă cu fazele procesului tehnologic de elaborare a aliajului Ti20Nb10Zr5Ta prin procedeul de topire în levitație cu creuzet rece.	5 7
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 a dezvoltării acestora. Sunt considerate ca metale netoxice pentru organismul uman Ti, Ta, Zr, Pt și limitat Nb, întrucât au demonstrat o excelentă biocompatibilitate, și favorizează dezvoltarea vascularizației vitale în țesut.	9 11
Pentru îmbunătățirea osteointegrării, implanturile executate din aliajul cu compoziția propusă pot fi supuse unor tratamente de manipulare a suprafeței prin biofuncționalizare cu acoperiri biocompatibile osteoconductive și osteoinductive (biomimetice).	13 15
Referitor la procedeul de elaborare a aliajului de titan cu conținut de 20% niobiu, 10% zirconiu și 5% tantal, acesta constă în aplicarea metodei de topire în levitație în atmosferă inertă de argon, utilizând cuptor cu creuzet rece, ceea ce asigură lingoului obținut o omogenitate chimică și structurală superioară, precum și necontaminarea cu gaze sau alte impurități în timpul topirii.	17 19
Pe baza experienței acumulate până în prezent în implantologie, și a evaluării rezultatelor clinice, a rezultat că longevitatea implanturilor din biomaterialele cu bază titan în corpul pacienților, fără apariția unor fenomene nedorite de respingere, este în funcție de următoarele caracteristici ale acestora:	21 23
- compoziția biomaterialelor, respectiv, tipul și gradul de toxicitate al metalelor care se aliază cu titanul, în vederea obținerii unor materiale implantabile;	25
- caracteristicile fizico-mecanice;	27
- capacitatea acestor materiale de a favoriza osteointegrarea implantului.	
Conform cerințelor legislației și standardelor europene și naționale din domeniul materialelor pentru dispozitive medicale implantabile, biomaterialele corespunzătoare pentru înlocuirea oaselor și a elementelor de legătură, ca și pentru execuția oricăror elemente de protezare trebuie să prezinte compatibilitate biologică ridicată, aceasta fiind o proprietate care influențează direct comportarea implantului în corpul uman. În plus, următoarele caracteristici fizico-mecanice importante, ca: rezistență la oboseală, rezistență la întindere, rezistență bună la coroziune și uzură, modul de elasticitate cu valoare mică, duritate bună și densitate mică, asigură compatibilitatea mecanică a materialului, foarte necesară pentru integrarea în țesutul viu și succesul pe termen lung al implantului.	29 31 33 35 37
Cele mai recente cercetări referitoare la compoziția elementală a bioaliajelor de titan au arătat că, deși titanul este un material cu biocompatibilitate ridicată, alierea acestuia cu diferite metale, în vederea îmbunătățirii caracteristicilor mecanice, nu este totdeauna benefică. Este cazul nichelului sau vanadiului, care au fost clasificate ca elemente toxice cu efect cancerigen, al aluminiului, care este prezent în aproape toate aliajele comerciale de titan, și care s-a dovedit că are o relație cauzală cu neurotoxicitatea și demența senilă de tip Alzheimer. Non-toxicitatea este o condiție de bază pentru materialele de implant. Rezistența mare la coroziune nu este suficientă ca să suprimă o reacție adversă a țesutului uman, cercetări recente demonstrând că, incubând fibroblaste umane în contact strâns cu TiAl6V4 -	39 41 43 45
- ELI, se modifică forma celulelor (prin rotunjire), se reduce suprafața lor de dispersare și proliferarea.	47

RO 129303 B1

1 Având în vedere faptul ca aliajul TiAl6V4 - ELI se utilizează în prezent pe scară largă
în chirurgia reparatorie, în special cea ortopedică, și că în privința sa au existat aceste
3 semnale referitoare la toxicitatea vanadiului și la efectul negativ asupra organismului uman
al prezenței unei concentrații de ioni de aluminiu, în UE, în USA, dar mai ales în China și
5 Japonia au fost dezvoltate cercetări aprofundate privind influența prezenței unora dintre
elementele de aliere ale titanului și ale altor biomateriale metalice utilizate în implantologie
7 asupra celulelor din țesuturile învecinate implanturilor, adică de la interfața implant/țesut.

8 Cercetările au arătat, de asemenea, că Ti, Nb, Zr și Ta sunt elemente cu citotoxicitate
9 scăzută, ce au demonstrat o excelentă biocompatibilitate, și care favorizează dezvoltarea
vascularizației vitale în țesut. În acest sens au fost cercetate efectele diferitelor concentrații
11 ale metalelor asupra viabilității celulei, ale culturilor de celule, efecte apreciate în funcție de
viteza relativă de creștere a celulelor, ajungându-se la concluzii importante privind noile
13 tendințe în utilizarea biomaterialelor metalice în tehnica implanturilor.

14 Studiul efectului ionilor metalici asupra vitezei relative de creștere a celulelor fibro-
15 blaste și osteoblaste a demonstrat că Ti, Zr, Nb și Ta eliberează numai cantități mici de ioni
în fluidele biologice, care nu au niciun efect asupra vitezei relative de creștere a celulelor.
17 De asemenea, și amestecurile de ioni de Ti + Zr + Nb + Ta au arătat în mod evident că nu
au efect asupra vitezei relative de creștere a celulelor osteoblaste.

18 Compoziția aliajului care face obiectul invenției de față conține, pe lângă titan, numai
19 elemente necitotoxice (Nb, Zr, Ta) care asigură biocompatibilitatea acestuia și, prin urmare,
21 creșterea și proliferarea celulelor la interfața implant/țesut. Proporțiile elementelor de aliere
în aliaj au fost stabilite pentru a asigura anumite caracteristici fizico-mecanice care se impun
23 pentru implanturile ortopedice.

24 Rezistența la uzură este una dintre caracteristicile mecanice mai importante ale bio-
25 materialului. Procesele de uzură la care poate fi supus materialul de implant includ uzura prin
abraziune, frecarea, oboseala, adezivitatea și posibilul atac coroziv. Aliajul care face obiectul
27 invenției are în compoziție, în afară de titan, care este metalul de bază, zirconiu și tantal,
pentru creșterea rezistenței la uzură, evitându-se astfel eliberarea de particule fine de bio-
29 material în fluidele biologice, ca în cazul materialelor cu rezistență mică la uzură (Ti6Al
4V-ELI).

30 De asemenea, pentru materialele implantabile pe termen lung, rezistența la tracțiune,
31 rezistența la oboseală și duritatea sunt caracteristici mecanice care trebuie controlate.
32 Rezistența la oboseală este cea mai importantă proprietate a unui material de implant după
33 compatibilitatea biochimică, materialul trebuind să prezinte valori ale rezistenței la oboseală
35 de 700-800 MPa la 10^8 cicluri. Aliajul supus brevetării prezintă valori ridicate pentru aceste
caracteristici, datorită raportului celor trei elemente de aliere ale titanului (Nb, Zr, Ta) din
37 compoziția lui.

38 Dintre caracteristicile fizice, modulul de elasticitate reflectă capacitatea de deformare
39 elastică a materialului când este supus la o sarcină externă. Metalele și aliajele diferă din
punct de vedere al modulului de elasticitate, valoarea acestuia variind de la 40 GPa (de
41 exemplu: Mg, Sn, Zn și aliajele lor) până la mai mult de 200 GPa (pentru oțel inoxidabil și
superaliaje).

42 Cercetări dezvoltate recent asupra proprietăților elastice ale unor biomateriale cu
43 baza titan, multicomponente, evidențiază faptul că modulul lui Young depinde în foarte mare
44 măsură de compoziție, de detaliile obținerii lor și de tratamentul termic. Această comportare
poate fi explicată prin compoziția acestor materiale și modificările de fază din structură ca
47 urmare a tratamentului termic. Prezența niobiului în compoziția aliajului are o influență impor-
tantă asupra comportării elastice a materialului. Conținutul de niobiu din aliaj îi conferă un
49 modul elastic la o valoare apropiată de cea a osului uman, conform celor mai noi cerințe în
domeniu.

RO 129303 B1

Având în vedere cele prezentate mai sus, compoziția aliajului care face obiectul invenției de față conține, pe lângă titan, numai elemente necitotoxice și nealergice (Nb, Zr, Ta), într-o proporție aleasă astfel încât să îi asigure, pe lângă o înaltă biocompatibilitate, și caracteristicile mecanice adecvate pentru utilizarea în aplicațiile medicale.

Compoziția aliajului, în procente de greutate, pentru care s-a folosit un procedeu de obținere cu topire în creuzet rece, cu aliajul în levitație, este:

Ti: 65%; Nb: 20%; Zr: 10%, Ta: 5%.

Aliajul conform invenției prezintă avantajul că își poate îmbunătăți semnificativ proprietățile mecanice, structurale și funcționale prin tratamente termo-mecanice și de biofuncționalizare a suprafeței, cu consecințe pozitive în ceea ce privește biocompatibilitatea mecanică și osteointegrarea.

Procedeul de elaborare a aliajului care face obiectul invenției este realizat în modul descris în continuare.

Selectarea procedurii de topire și a tipului de echipament adecvat pentru elaborarea aliajului de titan cu elemente de aliere Nb, Zr, Ta a avut la bază analiza proprietăților fizice și chimice ale elementelor care compun aliajul, a interacțiunilor dintre aceste elemente, precum și a interacțiunii lor cu gazele (oxigen, azot, hidrogen) și a procedurilor cunoscute de elaborare a titanului și a aliajelor acestuia, care se diferențiază prin tipul de echipament folosit și condițiile de lucru.

Proprietățile fizico-chimice ale titanului și ale elementelor de aliere care intră în compoziția aliajului cercetat implică anumite constrângeri referitoare la procedeul și caracteristicile tehnice ale agregatului de elaborare. Aceste proprietăți sunt:

- reactivitatea ridicată a titanului, tantalului și zirconului față de gaze (oxigen, hidrogen, azot), chiar la temperaturi mici (200-300°C), gaze care influențează caracteristicile lor mecanice atât ca metale pure, cât și în combinații, sub formă de aliaje;

- temperaturile relativ ridicate de topire ale titanului (Ti-1668°C) și zirconului (Zr-1852°C);

- temperatura foarte înaltă de topire a tantalului (3017°C), care determină o temperatură de topire a sistemului de peste 2000°C, ce trebuie atinsă în cuptor, astfel încât aliajul obținut să nu conțină după solidificare incluziuni de metal netopit;

- diferențele mari între densitățile componentelor aliajului (Ta-16,69 kg/dm³, Ti-4,51 kg/dm³, Zr-6,5 kg/dm³), care îngreunează obținerea omogenității chimice și structurale a aliajului topit și solidificat.

Temperaturile ridicate de topire, și afinitatea crescută față de gazele din atmosfera cuptorului a elementelor care intră în compoziția aliajului (titanul, niobiul, zirconul și tantalul), precum și necesitatea obținerii unei granulații cât mai fine a aliajului solidificat, în vederea tratamentelor termo-mecanice ulterioare de deformare „clasică” sau deformare plastică severă, au fundamentat alegerea procedurii de elaborare a aliajului prin topirea în vid înaintat (10⁻³-10⁻⁴ torr) sau atmosferă inertă (Ar).

Dintre procedeele posibile de sinteză a aliajului Ti₂₀Nb₁₀Zr₅Ta: topirea în fascicul de electroni sau cu arc și electrod consumabil în incintă vidată, topirea cu inducție în vid sau atmosferă inertă în levitație cu creuzet rece, sau topirea în vid cu rezistență de grafit, a fost ales procedeul de topire în levitație în cuptor cu creuzet rece.

Topirea în levitație în cuptor cu creuzet rece prezintă o serie importantă de avantaje, ca:

- necontaminare cu gaze sau alte impurități a materialelor topite în levitație, datorită posibilității de topire în vid înalt sau atmosferă controlată, și vitezei mari a procesului;

- topirea completă a tuturor elementelor greu fuzibile din compoziție, datorită posibilității de realizare a temperaturilor de peste 2000°C;

RO 129303 B1

1 - omogenitatea chimică și structurală a aliajelor, datorită agitației electromagnetice
intense a șarjei;

3 - granulație fină a structurii solidificate a aliajului elaborat, datorită răcirii rapide a
lingoului turnat;

5 - posibilitatea turnării de lingouri în forma dorită.

Este prezentat în continuare un exemplu de realizare a invenției.

7 *Echipamentul de lucru:*

Aliajul pe bază de titan cu conținut de 20% niobiu, 10% zirconiu și 5% tantal s-a
9 elaborat într-un cuptor de topire în levitație cu creuzet rece (producător Fives Celes, Franța),
cu următoarele caracteristici tehnice:

11 - puterea utilă maximă: 25 kW;

- temperatura maximă: peste 2000°C;

13 - volumul creuzetului de topire: 32 cm³.

Materialul supus topirii în acest cuptor este încărcat într-un creuzet din cupru în formă
15 de cupă, amplasat într-o incintă cu posibilități de realizare de vid avansat sau de atmosferă
inertă. S-a optat pentru elaborarea aliajului în atmosferă controlată de argon, și nu în vid
17 înalt, pentru a limita la minimum pierderile de titan prin evaporare la temperatura ridicată la
care se desfășoară procesul, necesară topirii niobiului, zirconului și în special a tantalului,
19 metale care au o tensiune de vapori mare, și nu prezintă pericol de pierderi prin volatilizare.
Creuzetul are un rol dublu, de a susține materialul supus topirii și de a canaliza liniile de
21 câmp magnetic. Câmpul magnetic variabil, de intensitate mare, este generat de un inductor
care este amplasat în jurul incintei. Variația câmpului magnetic induce curenți de tip Foucault
23 în materialul care astfel se încălzește prin efect Joule, menține aliajul topit în levitație până
la turnare, și permite o foarte bună omogenizare a metalului lichid.

25 *Fluxul tehnologic*

Fluxul tehnologic de elaborare a aliajului Ti20Nb10Zr5Ta în cuptorul de topire în
27 levitație cu creuzet rece, prezentat în figură, cuprinde următoarele operații:

- pregătirea materiilor prime (Ti, Nb, Zr, Ta) prin debitare la dimensiuni adecvate
29 incintei de lucru a cuptorului (2 mm³ până la 1 cm³), și curățarea în baie cu ultrasunete,
urmată de degresare cu solvenți organici volatili (de exemplu: acetona);

31 - dozarea prin cântărire a materiilor prime, conform calculului de șarjă;

- încărcarea materiilor prime în creuzetul cuptorului;

33 - vidarea instalației și realizarea atmosferei inerte controlate (Ar) în incinta de topire;

- topirea și turnarea;

35 - răcirea și evacuarea lingoului solidificat din lingotieră;

- încărcarea lingoului pentru retopire;

37 - vidarea instalației și realizarea atmosferei inerte controlate (Ar) în incinta de topire;

- retopirea;

39 - turnarea;

- răcirea și evacuarea lingoului retopit.

41 *Materiile prime*

Procedeul de topire în levitație în atmosferă inertă asigură necontaminarea cu
43 impurități a aliajului și, de aceea, calitatea acestuia este direct influențată de gradul de
puritate al materiilor prime utilizate la elaborare. Datorită destinației speciale a aliajului pentru
45 aplicații medicale, este necesară utilizarea unor materii prime cu conținut redus de impurități,
care să respecte următoarele cerințe de calitate:

47 - titan metalic cu compoziția conform ASTM B861-98;

- zirconiu metalic 99,6%, cu compoziția: 0,01% Fe; 0,035% Si; 0,03% Mo; 0,05% W;
49 0,01% Ti; 0,02% Ni; 0,02% O₂; 0,01% C; 0,0015 H₂; 0,01 N₂; 0,2% Nb; rest zirconiu;

RO 129303 B1

- niobiu metalic 99,81%, cu compoziția: 0,005% Fe; 0,005% Si; 0,010% Mo; 0,010% W; 0,002% Ti; 0,002% Cr; 0,1% Ta; 0,005% Ni; 0,02% O₂; 0,02% C; 0,0015 H₂; 0,015 N₂; rest Nb; 1
3

- 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% O₂; 0,01% C; 0,0015 H₂; 0,01 N₂; 0,2% Nb; rest Ta. 5

Pregătirea materiilor prime

Pregătirea metalelor utilizate ca materii prime la elaborarea aliajului a constat în debitarea în bucăți cu dimensiunile de 2 mm³ până la maximum 1 cm³, curățarea în baie cu ultrasunete, uscarea și apoi degresarea în solvenți organici volatili (acetona), în scopul îndepărtării urmelor de grăsimi superficiale, pentru a nu contamina atmosfera de protecție din incinta cuptorului și, în același timp, pentru a nu impurifica aliajul topit. 7
9
11

Dozarea materiilor prime

Materiile prime pregătite pentru topire sunt dozate prin cântărire cu o balanță electronică având o precizie de 10⁻² g, conform calculului de șarjă. Pierderile la topire în tipul de cuptor utilizat fiind nesemnificative, nu sunt necesare corecții pentru compensare. 13
15

În tabelul nr. 1 este prezentată compoziția de calcul pentru o șarjă cu masa totală de 100 g. 17

Tabelul 1 19

Compoziția de calcul a șarjei experimentale (în procente de greutate)

Aliaj	Ti %	Nb %	Zr %	Ta %
TiNbZrTa	65,0	20,0	10,0	5,0

 21

Încărcarea în creuzetul de topire

Materiile prime se introduc în creuzet în ordinea crescătoare a greutateii lor specifice: tantalul, niobiul, zirconiu și titanul, și se închide etanș cuptorul. 25

Vidarea și realizarea atmosferei controlate

Se pune în funcțiune pompa de vid primar până la un vid de 10⁻² mm Hg în incinta de topire, după care se pornește pompa de difuzie, pentru o evacuare avansată a gazelor până la 10⁻⁸ mm Hg. Se introduce apoi în incintă argon până la un vid slab de -0,2...-0,3 bari. 27
29

Topirea I

Topirea se realizează prin creșterea treptată a puterii utilizate de cuptor până la 25 kW, la o frecvență a câmpului magnetic de 215 kHz, aducându-se materialul în stare de levitație, stare în care se menține timp de câteva secunde, pentru omogenizare. 31
33

Temperatura atinsă este de peste 2000°C, suficientă pentru a topi elementele componente ale aliajului. 35

Turnarea

Se reduce brusc puterea cuptorului, și aliajul se toarnă în lingotieră, menținându-se debitul apei din circuitul de răcire la nivelul din timpul topirii. 37
39

Răcirea și evacuarea lingoului de primă topire

Se menține debitul apei în circuitul de răcire timp de circa 15 min, până la răcirea completă a lingotierei. Lingoul solidificat și răcit se evacuează din lingotieră. 41

Încărcarea lingoului în creuzet, pentru retopire

Lingoul de primă topire se introduce în creuzet pentru retopire, și se închide etanș cuptorul. 43
45

RO 129303 B1

1 Vidarea și realizarea atmosferei controlate

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

5 Topirea a II-a

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

9 Turnarea

11 Turnarea se realizează în aceleași condiții, prin reducerea bruscă a puterii cuptorului, menținându-se debitul apei din circuitul de răcire.

13 Răcirea și evacuarea lingoului de la topirea a II-a

15 Lingoul finit, solidificat și răcit în aceleași condiții ca și la prima topire se evacuează din lingotieră.

17 Bilanțul de materiale

19 Conform bilanțului de materiale pe elemente, randamentul la faza de topire este 99,51%. Pierderile de 0,49% sunt pierderi de titan, din cauza tensiunii mici de vapori ai acestui element.

Tabelul 2

Bilanț de materiale total

Material intrat	[g]	Material rezultat	[g]	%
Materii prime: Ti, Nb, Zr, Ta sub formă de bucăți metalice	99,85	Lingou 1, Φ 30 mm	90,6	90,74
		Pierderi totale	9,25	9,26
		- pierderi recuperabile ^{*)}	8,76	8,77
		- pierderi nerecuperabile ^{**)}	0,49	0,49

21 ^{*)} pierderile recuperabile au constat din material rămas în creuzet la turnare;

23 - ^{**)} pierderile nerecuperabile au constat din evaporări.

29 Analiza chimică a aliajului turnat

31 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 (în procente de greutate)

Elementul	%
Niobiu	20,02
Zirconiu	10,04
Tantal	5,04
Titan	rest

41 Experimentările efectuate pentru sinteza aliajului TiNbZrTa confirmă alegerea corespunzătoare a tehnologiei, elaborarea aliajului în cuptor de topire în levitație realizându-se cu un randament mare (99,51%). Aliajul rezultat a avut compoziția chimică foarte apropiată de compoziția de calcul, pierderile înregistrate la titan fiind ne semnificative.

RO 129303 B1

Revendicare

1

Aliaj de titan biocompatibil, tip Ti-Zr-Nb-Ta, pentru aplicații medicale, cu peste 60% Ti, 10% Zr și 5% Ta, **caracterizat prin aceea că** este compus, în procente de greutate, din 65% Ti, 20% Nb, 10% Zr și 5% Ta, și are următoarele proprietăți mecanice: modul de elasticitate: 59,96 GPa, alungire: 6,28%, rezistență la tracțiune: $\sigma_{\max} = 883$ MPa, $\sigma_{0,2} = 566$ MPa și duritate de circa 240 HV.

3

5

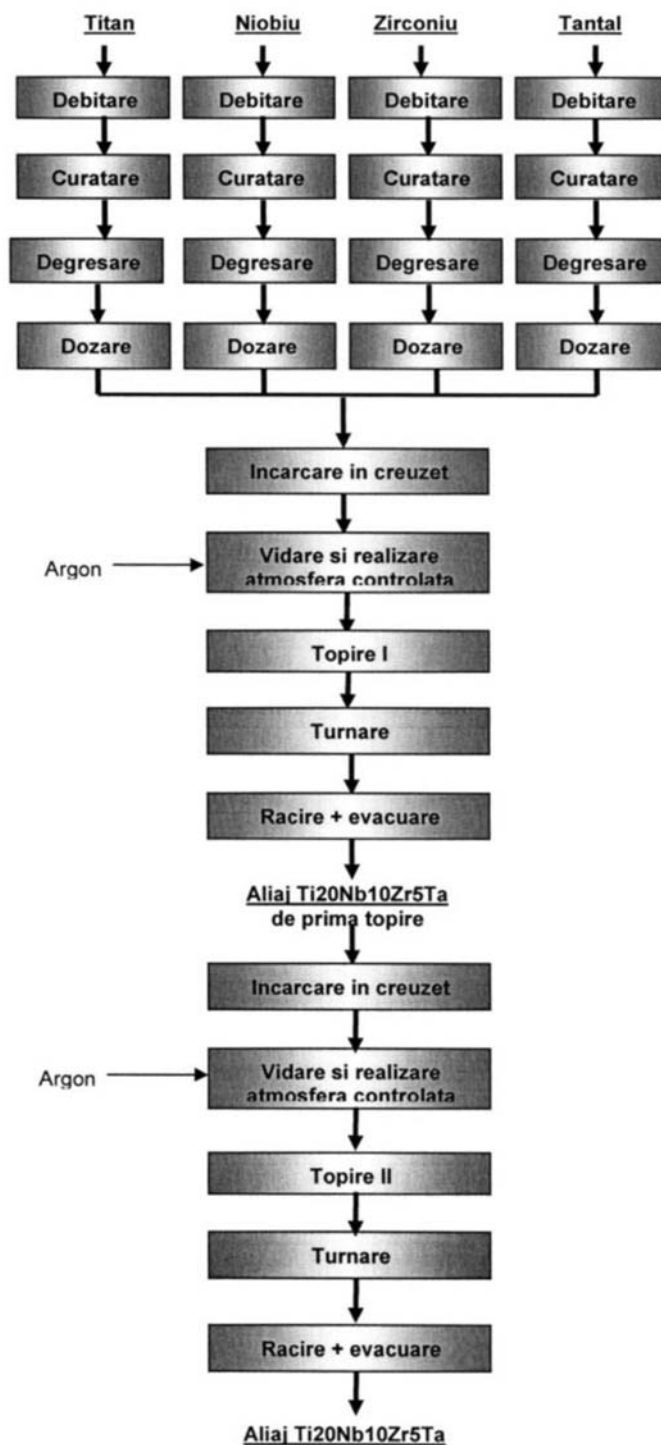
7

(51) Int.Cl.

C22C 14/00 (2006.01);

B22D 18/04 (2006.01);

A61L 27/06 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 383/2019