



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **21.09.2012**

(41) Data publicării cererii:
28.03.2014 BOPI nr. **3/2014**

(71) Solicitant:
• R&D CONSULTANTĂ ȘI SERVICII S.R.L.,
STR. MARIA GHICULEASA NR. 45,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• IVĂNESCU STELIANA,
STR. LUNCA BRADULUI NR. 6, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• STANCIU DOINA ECATERINA,
STR. MARIA GHICULESCU NR. 45,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **ALIAJ PE BAZĂ DE TITAN PENTRU APLICAȚII MEDICALE,
CU CONȚINUT DE NIOBIU, ZIRCONIU ȘI TANTAL, ȘI
PROCEDEU DE ELABORARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un aliaj pe bază de Ti cu conținut de Nb, Zr și Ta, și la un procedeu de realizare a acestuia, aliajul cu biocompatibilitate înaltă fiind utilizat la execuția implanturilor ortopedice. Aliajul conform inventiei are următoarea compoziție chimică, exprimată în procente în greutate: 65% Ti, 20% Nb, 10% Zr și 5% Ta. Procedeul conform inventiei constă în curățarea, debitarea și dozarea materiilor prime conform compoziției nominale stabilite, topirea materiilor prime într-un cupor cu creuzet rece, acestea fiind introduse în creuzet în ordinea crescătoare a greutății lor specifice, vidarea instalației, urmată de realizarea unei atmosfere inerte, prin introducerea de argon în incinta

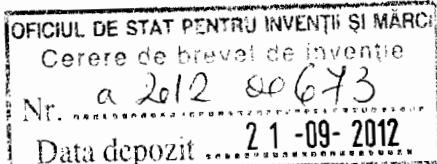
de topire, creșterea treptată a puterii cupitorului în funcțiune, până la realizarea topirii în levitație la o temperatură de aproximativ 2000°C, turnarea gravitațională în lingotieră, răcirea lingoului rezultat în aceeași atmosferă controlată de argon, extragerea din lingotieră a lingoului de primă topire, și retopirea acestuia în aceleși condiții ca și în cazul primei topiri, pentru asigurarea unei foarte bune omogenități chimice și structurale a aliajului.

Revendicări: 2

Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conjuinate în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





DESCRIERE

Aliaj pe bază de titan pentru aplicații medicale, cu conținut de niobiu, zirconiu și tantal și procedeu de elaborare

Domeniul tehnic la care se referă invenția

Invenția se referă la un aliaj pe baza de titan cu o compozitie chimica originala, continand elemente de aliere netoxice si nealergice, Nb, Zr, Ta, care ii confera o biocompatibilitate inalta si la procedeul de elaborare a acestui aliaj. Aliajul este destinat aplicatiilor medicale, pentru executia de implante ortopedice.

Implantele ortopedice sunt produse cu inalt grad de complexitate cu rolul de a substitui tesutul osos afectat de traume sau de osteoporoza si trebuie sa respecte norme de calitate stricte pentru a realiza o vindecare rapida si a nu afecta sanatatea pacientilor prin reactii adverse. In acest sens, cerintele se refera in primul rand la materialele pentru executia implantelor, respectiv la biocompatibilitatea lor interfaciala, adica proprietatea de a fi bine tolerate de tesuturi (histocompatibilitate), fara efecte citotoxice, cancerigene sau mutagene, buna rezistenta la coroziunea in mediul fiziologic natural, provocand raspunsul biologic necesar si dorit al organismului. In acelasi timp biomaterialele trebuie sa aiba caracteristici fizico-mecanice adecvate, compatibile cu cele ale osului uman, cum sunt o excelenta rezistenta la oboseala, rezistenta la intindere, rezistenta la uzura, modul de elasticitate cu valoare mica, duritate buna, densitate mica.

Aliajul supus brevetarii isi poate poata imbunatatiti semnificativ proprietatile mecanice, structurale si functionale prin tratamente termo-mecanice si de biofunctionalizare a suprafetei, cu consecinte pozitive in ceea ce priveste biocompatibilitatea mecanica si osteointegrarea.

Prezentarea stadiului cunoscut al tehnicii din domeniul respectiv

Preocuparea pe plan mondial de imbunatatire a tehnologiilor traditionale de executie a implantelor si a biomaterialor din care acestea se executa, are ca scop final dezvoltarea unei noi generatii de implante multifunctionale mai usor de integrat in corpul pacientului si cu performante pe termen lung.

Referitor la materialul de implant, tendintele actuale atat in cercetare, cat si in practica medicala, urmaresc utilizarea unor materiale cu caracteristici biologice, biomecanice si de biosecuritate cat mai performante, cu avantaje atat in ceea ce priveste biocompatibilitatea cu tesutul uman, cat si evitarea riscurilor de infectii sau respingere dupa implantare.

Titanul a fost de mult timp adoptat ca material corespunzator pentru utilizarea in aplicatii biomedicale, in special pentru implante dentare, datorita inaltei biocompatibilitati (rezistenta buna la coroziune in mediul biologic, citotoxicitate redusa comparativ cu alte metale ca: Ni,

Co, Fe, Pd, Sn) si buna stabilitate in vivo. Titanul si aliajele sale s-au impus in medicina reparatorie pentru ca poseda si alte caracteristici care se cer materialelor pentru implante si anume proprietati mecanice bune (rezistenta la oboseala, modul de elasticitate mai scazut decat al otelului inoxidabil sau al aliajelor CoCr, rezistenta satisfacatoare la uzura), un bun raport rezistenta mecanica/densitate si pret accesibil.

Biomaterialele pe baza de titan au multiple utilizari in implantologie pentru lucrari in stomatologie, ortopedie, chirurgia maxilo-faciala, chirurgia coloanei vertebrale, chirurgia cardiovasculara. Materialul de implant cel mai utilizat in marea majoritate a acestor aplicatii este TiAl6V4 si, mai recent, Ti6Al7Nb. S-a demonstrat ca aliajul Ti6Al4V are o rezistenta scazuta la uzura, particule fine fiind adesea detectate in tesuturile si organele asociate implantului confectionat din acest material. Deseori aceste particule de TiAl6V4 au fost cauza unor inflamati, fiind implicate in osteoliza. In acelasi timp au aparut numeroase semnale referitoare la toxicitatea vanadiului, precum si la efectul negativ asupra organismului uman datorat prezentei unei concentratii de ioni de aluminiu. In ultimul timp, au fost dezvoltate cercetari aprofundate in UE, in USA, dar mai ales in China si Japonia privind influenta prezentei unora dintre elementele de aliere ale titanului asupra celulelor osteoblaste si fibroblaste din tesuturile invecinate implantelor, adica la interfata implant/tesut. Aceste cercetari au demonstrat ca elemente precum nichelul si vanadiul sunt toxice, avand un caracter cancerigen si ca aluminiul are o relatie cauzala cu neurotoxicitatea si dementa senila de tip Alzheimer.

In ultima perioada, pentru executia implantelor medicale au fost dezvoltate aliaje de titan $\alpha+\beta$ fara continut de vanadiu (Ti6Al7Nb, Ti5Al2,5Fe, Ti6Al6Nb1Ta, Ti5Al3Mo4Zr), dar cu modul de elasticitate inalt (peste 110GPa) si mai recent fara aluminiu, de tip β (Ti13Nb13Zr, Ti45Nb, Ti15Mo, Ti30Ta, Ti35Zr10Nb, Ti35Nb7Zr5Ta, Ti29Nb13Ta4.6Zr/TNTZ), cu modul de elasticitate scazut (80-50 GPa) apropiat de al osului uman (30GPa).

Nb, Ta, si Zr sunt acum considerate ca cele mai sanatoase, sigure, netoxice si nealergice elemente de aliere pentru aliajele de titan, fiind demonstate prin studii de cercetare rezistenta la coroziune, proprietatile nealergice, compatibilitatea cu tesutul uman si inalta viabilitate a celulei, confirmand compatibilitatea biologica a acestor metale care pot fi utilizate in aliajele biomedicalice sigure.

Cercetarile curente teoretice si cu caracter aplicativ din universitati si firme producatoare din USA, Japonia, China si tari ale UE au ca scop dezvoltarea de noi materiale avansate pe baza de titan cu diferite raporturi ale acestor elemente de aliere netoxice pentru obtinerea unei bune compatibilitati mecanice cu tesutul uman (rezistenta mecanica, ductilitate, proprietati de uzura, modul de elasticitate scazut apropiat de al osului uman) sau

de imbunatatirea caracteristicilor de biofunctionalitate ale materialelor existente pentru a raspunde noilor cerinte din domeniu. Un numar de aliaje de titan beta compuse din elemente netoxice si nealergice, cu modul elastic scazut, au fost dezvoltate sau sunt in curs de cercetare. Au fost studiate aliaje ca Ti30Nb_xTa5Zr (N. Sakaguchi, 2005), Ti30Nb10TaxZr, (N. Sakaguchi, 2006) pentru a evalua influenta variatiei continuturilor de Ta si Zr asupra proprietatilor mecanice, rezultand, asa cum s-a demonstrat si in alte lucrari, ca este dificil sa scazi modulul elastic, pastrand un inalt nivel al proprietatilor mecanice, acestea fiind influente, dar nefiind strict corelate cu raportul elementelor de aliere.

Biomaterialele cu baza titan formeaza pe suprafata un film dens si coherent de grosime nanometrica, compus in principal din TiO₂, ceea ce determina la interfata implant/tesut o bioactivitate aparenta. Ele sunt totusi inerte ca abilitati de oseointegrare, iar raspunsul tesutului gazda nu este intotdeauna cel asteptat, motiv pentru care depunerea pe suprafata implantelor a unor acoperiri de functionalizare cu straturi subtiri biocompatibile creaza interfete stabile implant/tesut si previn infectiile. Aceste acoperiri pot fi carburi metalice (TiC, TaC), oxizi metalici (ZrO₂) ceramici bioactive (fosfat tricalcic - TCP sau hidroxiapatita - HA), materiale care sunt mai putin susceptibile la degradare electrochimica in mediul fiziologic si asigura o mai buna osteointegrarea a implantelor. Acoperirile ideale trebuie sa fie aderente, biocompatibile si osteoconductive. In plus acestea trebuie sa fie adecvate functionalizarii cu agenti osteogenici care confera proprietati de osteoinductivitate si cu agenti terapeutici si/sau antibacteriali. Aceasta constitue o directie actuala in cercetarea mondiala.

In cele ce urmeaza se prezinta cteva date referitoare la patente din domeniu.

Patentul US nr 0070121.A1/2011, autori Dong Geun Lee, Yong tae Lee, Xujun Mi, Wenjun Ye, Songxiao Hui, se refera la aliaje de titan tip beta care nu includ elemente daunatoare corpului uman si au excelenta biocompatibilitate. Aliajul care face obiectul brevetului contine ca elemente majoritare titan, niobiu si zirconiu, dar poate include si alte metale ca tantal, hafniu, molibden, staniu. Aliajul are un modul elastic mai scazut (50GPa) comparativ cu aliajele biomedicale tipice si poate fi utilizat pentru oase artificiale, dinti artificiali, proteze articulare de sold, precum si ca material pentru bunuri generale civile (rame de ochelari, etc.). Aliajul are urmatoarea componetă chimica: 37-41% Nb, 5-8% Zr si rest Ti.

Andrew Fisk, Robert S., et. al sunt autorii patentului US 0285714.A1 /2009 care se refera la un aliaj beta monofazic cu continut de tantal si titan, pentru dispozitive medicale implantabile. Aliajul contine 10-25% Ti si rest Ta, are o rezistenta mecanica intre 550 si 1380MPa, limita de curgere 550-1030MPa si alungirea 2-15%. Are proprietati bune de prelucrare mecanica prin metode conventionale pentru fabricarea implantelor.

Patentul US 0139617.A1/2009, autor Samuel Steinemann, se refera un aliaj binar monofazic Ti-Zr, adevarat pentru productia implantelor chirurgicale, care are baza titan si contine cel putin 19% Zr, dar mai mult de 10%, 0,1-0,3% oxigen ca element aditiv durificator si nu mai mult de 1% alte elemente aditive durificate sau impuritati tehnice.

Davidson și Kovacs (Patent US no. 5169597/1999) au dezvoltat o gama de aliaje de titan, pentru executia de implante medicale, avand compositia in procente de greutate 10-20% Nb, sau 30-50% Nb si 13 -20% Zr, sau suficient de mult Nb si/sau Zr care sa actioneze ca un stabilizator beta (conform Patentului US no. 5545227). Exemplul cel mai elocvent pentru aceasta gama de aliaje este cel avand compositia Ti-13Nb-13Zr.

Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolva inventia

Elementele de noutate privind aliajul pe baza de titan care face obiectul inventiei, sunt compositia elementală si procedeul de elaborare.

Compositia chimica originala a aliajului cu baza titan si elemente de aliere netoxice si nealergice, 20% niobiu, 10% zirconiu si 5% tantal, ii confera o buna rezistenta la coroziune in fluidul biologic, proprietati mecanice bune si o buna biocompatibilitate in contact cu tesutul uman.

Cercetari citologice asupra unor culturi de celule vii au aratat ca, din cele cca. 70 de metale din sistemul periodic, doar 5 sunt tolerate de catre celule fara a avea loc o incetinire a functiilor si a dezvoltarii acestora. Sunt considerate ca metale netoxice pentru organismul uman Ti, Ta, Zr, Pt si limitat Nb, intrucat au demonstrat o excelenta biocompatibilitate si favorizeaza dezvoltarea vascularizatiei vitale in tesut.

Pentru imbunatatirea oseointegrarii, implantele execute din aliajul cu compositia propusa pot fi supuse unor tratamente de manipulare a suprafetei prin biofunctionalizare cu acoperiri biocompatibile oseoconductive si oseoinductive (biomimetice).

Referitor la procedeul de elaborare a aliajului de titan cu continut de 20% niobiu, 10% zirconiu si 5% tantal, inventia consta in aplicarea procedeului de topire in levitatie in atmosfera inerta de argon, utilizand cuptor cu creuzet rece, ceea ce asigura lingoului obtinut o omogenitate chimica si structurala superioara, precum si necontaminarea cu gaze sau alte impuritati in timpul topirii.

Expunerea inventiei

Pe baza experientei acumulate pana in prezent in implantologie si a evaluarii rezultatelor clinice, a rezultat ca longevitatea implantelor din biomaterialele cu baza titan in corpul pacientilor, fara apartitia unor fenomene nedorite de respingere, este in functie de urmatoarele caracteristici ale acestora:

- compozitia biomaterialelor, respectiv tipul si gradul de toxicitate al metalelor care se aliaza cu titanul in vederea obtinerii unor materiale implantabile;
- caracteristicile fizico-mecanice;
- capacitatea acestor materiale de a favoriza oseointegrarea implantului.

Conform cerintelor legislatiei si standardelor europene si nationale din domeniul materialelor pentru dispozitive medicale implantabile, biomaterialele corespunzatoare pentru inlocuirea oaselor si a elementelor de legatura, ca si pentru executia oricaror elemente de protezare, trebuie sa prezinte compatibilitate biologica ridicata, aceasta fiind o proprietate care influenteaza direct comportarea implantului in corpul uman. In plus, urmatoarele caracteristici fizico-mecanice importante ca: rezistenta la oboselala, rezistenta la intindere, rezistenta buna la coroziune si uzura, modul de elasticitate cu valoare mica, duritate buna si densitate mica, asigura compatibilitatea mecanica a materialului, foarte necesara pentru integrarea in tesutul viu si succesul pe termen lung al implantului.

Cele mai recente cercetari referitoare la compozitia elementalala a bioalajelor de titan, au aratat ca desi titanul este un material cu biocompatibilitate ridicata, alierea lui cu diferite metale in vederea imbunatatirii caracteristicilor mecanice nu este totdeauna benefica. Este cazul nichelului sau vanadiului care au fost clasificate ca elemente toxice cu efect cancerigen, al aluminiului care este prezent in aproape toate aliajele comerciale de titan si care s-a dovedit ca are o relatie cauzala cu neurotoxicitatea si dementa senila de tip Alzheimer. *Non-toxicitatea* este o conditie de baza pentru materialele de implant. Rezistenta mare la coroziune nu este suficienta ca sa suprime o reactie adversa a tesutului uman, cercetari recente demonstrand ca incuband fibroblaste umane in contact strans cu TiAl6V4 - ELI, se modifica forma celulelor (prin roturjire), se reduce suprafata lor de dispersare si proliferarea.

Avand in vedere faptul ca aliajul TiAl6V4 - ELI se utilizeaza in prezent pe scara larga in chirurgia reparatorie, in special cea ortopedica, si ca in privinta sa au existat aceste semnale referitoare la toxicitatea vanadiului si la efectul negativ asupra organismului uman al prezentei unei concentratii de ioni de aluminiu, in UE, in USA, dar mai ales in China si Japonia, au fost dezvoltate cercetari aprofundate privind influenta prezentei unora dintre elementele de aliere ale titanului si ale altor biomateriale metalice utilizate in implantologie, asupra celulelor din tesuturile invecinate implantelor, adica de la interfata implant/tesut.

Cercetarile au aratat de asemenea ca Ti, Nb, Zr si Ta sunt elemente cu citotoxicitate scazuta ce au demonstrat o excelenta biocompatibilitate si care favorizeaza dezvoltarea vascularizatiei vitale in tesut. In acest sens au fost cercetate efectele diferitelor concentratii ale metalelor asupra viabilitatii celulei, ale culturilor de celule, efecte apreciate in functie de

viteza relativa de crestere a celulelor, ajungandu-se la concluzii importante privind noile tendinte in utilizarea biomaterialelor metalice in tehnica implantelor.

Studiul efectului ionilor metalici asupra vitezei relative de crestere a celulelor fibroblaste si osteoblaste a demonstrat ca Ti, Zr, Nb si Ta elibereaza numai cantitati mici de ioni in fluidele biologice care nu au nici un efect asupra vitezei relative de crestere a celulelor. De asemenea si amestecurile de ioni de Ti + Zr + Nb + Ta au aratat in mod evident ca nu au efect asupra vitezei relative de crestere a celulelor osteoblaste.

Compozitia aliajului care face obiectul inventiei de fata contine, pe langa titan, numai elemente necitotoxic (Nb, Zr, Ta) care asigura biocompatibilitatea acestuia si, prin urmare, cresterea si proliferarea celulelor la interfata implant/tesut. Proportiile elementelor de aliere in aliaj au fost stabilite pentru a asigura anumite caracteristici fizico-mecanice ce se impun pentruimplantele ortopedice.

Rezistenta la uzura este una dintre caracteristicile mecanice mai importante ale biomaterialului. Procesele de uzura la care poate fi supus materialul de implant includ uzura prin abraziune, frecarea, oboseala, adezivitatea si posibilul atac corosiv. Aliajul care face obiectul brevetului are in componetie, in afara de titan care este metalul de baza, zirconiu si tantal pentru cresterea rezistentei la uzura, evitandu-se astfel eliberarea de particule fine de biomaterial in fluidele biologice, ca in cazul materialelor cu rezistenta mica la uzura (Ti6Al 4V-ELI).

De asemenea, pentru materialele implantabile pe termen lung, rezistenta la tractiune, rezistenta la oboseala si duritatea sunt caracteristici mecanice care trebuie controlate. Rezistenta la oboseala este cea mai importanta proprietate a unui material de implant dupa compatibilitatea biochimica, materialul trebuind sa prezinte valori ale rezistentei la oboseala de $700 - 800 \text{ MPa}$ la 10^8 cicluri. Aliajul supus brevetarii prezinta valori ridicate pentru aceste caracteristici datorita raportului celor trei elemente de aliere ale titanului (Nb, Zr,Ta) din componetia sa.

Dintre caracteristicile fizice, modulul de elasticitate reflecta capacitatea de deformare elastica a materialului cand este supus la o sarcina externa. Metalele si aliajele difera din punct de vedere al modului de elasticitate, valoarea acestuia variind de la 40 GPa (ex: Mg, Sn, Zn si aliajele lor), pana la mai mult de 200 GPa (pentru otel inoxidabil si superaliaje).

Cercetari dezvoltate recent asupra proprietatilor elastice ale unor biomateriale cu baza titan multicomponente evidențiază faptul că modulul lui Young depinde în foarte mare măsură de componetie, de detaliile obținerii lor și de tratamentul termic. Aceasta comportare poate fi explicată prin componetia acestor materiale și modificările de faze din structură ca urmare a tratamentului termic. Prezența niobiului în componetia aliajului are o influență importantă

asupra comportarii elastice a materialului. Continutul de niobiu din aliaj ii confera un modul elastic la o valoare apropiata de cea a osului uman, conform celor mai noi cerinte in domeniu.

Avand in vedere cele prezentate mai sus, compositia aliajului care face obiectul inventiei de fata contine, pe langa titan, numai elemente necitotoxic si nealergice (Nb, Zr, Ta), intr-o proportie aleasa astfel incat sa ii asigure pe langa o inalta biocompatibilitate si caracteristicile mecanice adecvate pentru utilizarea in aplicatiile medicale.

Compositia aliajului, in procente de greutate, pentru care s-a dezvoltat si procedeul de obtinere este:

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

In continuare se prezinta procedeul de elaborare al aliajului care face obiectul inventiei.

Selectarea procedeului de topire si a tipului de echipament adevarat pentru elaborarea aliajului de titan cu elemente de aliere Nb, Zr, Ta a avut la baza analiza proprietatilor fizice si chimice ale elementelor care compun aliajul, a interactiunilor dintre aceste elemente precum si a interactiunilor lor cu gazele (oxigen, azot, hidrogen) si a procedeelor cunoscute de elaborare a titanului si a aliajelor acestuia, care se diferențiaza prin tipul de echipament folosit si conditiile de lucru.

Proprietatile fizico-chimice ale titanului si ale elementelor de aliere care intra in compositia aliajului cercetat implica anumite constrangeri referitoare la procedeul si caracteristicile tehnice ale agregatului de elaborare. Aceste proprietati sunt:

- reactivitatea ridicata a titanului, tantalului si zirconiului fata de gaze (oxigen, hidrogen, azot), chiar la temperaturi mici ($200\text{--}300^{\circ}\text{C}$), gaze care influenteaza caracteristicile lor mecanice atat ca metale pure cat si in combinatii sub forma de aliaje;
- temperaturile relativ ridicate de topire ale titanului (1668°C) si zirconiului ($\text{Zr--}1852^{\circ}\text{C}$);
- temperatura foarte inalta de topire a tantalului (3017°C) care determina o temperatura de topire a sistemului de peste 2000°C ce trebuie atinsa in cupor, astfel incat aliajul obtinut sa nu contina dupa solidificare inclusiuni de metal netopit;
- diferențele mari intre densitatile componentelor aliajului, ($\text{Ta--}16,69\text{kg/dm}^3$, $\text{Ti--}4,51\text{kg/dm}^3$, $\text{Zr--}6,5\text{kg/dm}^3$) care ingreuneaza obtinerea omogenitatii chimice si structurale a aliajului topit si solidificat;

Temperaturile ridicate de topire si afinitatea crescuta fata de gaze din atmosfera cuporului a elementelor care intra in compositia aliajului (titanul, niobiul, zirconiul si tantalul) precum si necesitatea obtinerii unei granulatii cat mai fine a aliajului solidificat in vederea

tratamentelor termo-mecanice ulterioare de deformare „clasica” sau deformare plastică severă, au fundamentat alegerea procedeului de elaborare a aliajului prin topirea în vid înaintat (10^{-3} – 10^{-4} torr) sau atmosferă inertă (Ar).

Dintre procedeele posibile de sinteza a aliajului Ti20Nb10Zr5Ta, topirea în fascicul de electroni sau cu arc și electrod consumabil în incinta 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 compozitie datorită posibilității de realizare a temperaturilor de peste 2000°C ;
- omogenitatea chimică și structurală a aliajelor datorită agitației electro-magnetice intense a sărjei;
- granulată fină a structurii solidificate a aliajului elaborat datorită racirii rapide a lingoului turnat;
- posibilitatea turnării de lingouri în forma dorită;

Prezentarea avantajelor inventiei in raport cu stadiul tehnicii

Inventia prezintă urmatoarele avantaje:

- obținerea unui aliaj cu compatibilitate biologică ridicată, având în compozitia sa numai elemente clasificate ca netoxice și nealergice (Ti, Nb, Zr, Ta);
- obținerea unui aliaj cu compatibilitate mecanică ridicată bazată pe proprietăți fizice și mecanice superioare: modul de elasticitate scăzut (59,26GPa), alungire (6,28%), rezistență la tracțiune ($\sigma_{\max} = 883\text{MPa}$, $\sigma_{0,2} = 566\text{MPa}$), duritate (240 Vickers), densitate (6,13g/cm³);
- utilizarea procedeului de topire în levitație în cuptor cu creuzet rece, în atmosferă inertă de argon, asigură necontaminare aliajului cu gaze și alte impurități;
- 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 compozitiei chimice cât și al dimensiunii și formei grauntilor, structură care este avantajoasă la prelucrarea termo-mecanică a acestuia

Prezentarea figurilor din desene

Cererea de brevet de inventie contine o schema cu fazele procesului tehnologic de elaborare a aliajului Ti20Nb10Zr5Ta prin procedeul de topire in levitatie cu creuzet rece, prezentata in figura 1.

Prezentarea in detaliu a unui mod de realizare a inventiei revendicate

Exemplu de realizare a inventiei:

Echipamentul de lucru

Aliajul pe baza de titan cu continut de 20% niobiu, 10%zirconiu si 5% tantal s-a elaborat intr-un cuptor de topire in levitatie cu creuzet rece (produsator Fives Celes, Franta), cu urmatoarele caracteristici tehnice:

- puterea utila maxima: 25kW;
- temperatura maxima: peste 2000°C;
- volumul creuzetului de topirei: 32 cm³;

Materialul supus topirii in acest cuptor este incarcat intr-un creuzet din cupru in forma de cupa, amplasat intr-o incinta cu posibilitati de realizare vid avansat sau atmosfera inerta. S-a optat pentru elaborarea aliajului in atmosfera controlata de argon si nu in vid inalt, pentru a limita la minim pierderile de titan prin evaporare la temperatura ridicata la care se desfasoara procesul, necesara topirii niobiului, zirconiului si in special a tantalului, metale care au o tensiune de vapori mare si nu prezinta pericol de pierderi prin volatilizare. Creuzetul are un rol dublu, de a sustine materialul supus topirii si de a canaliza liniile de camp magnetic. Campul magnetic variabil, de intensitate mare, este generat de un inductor care este amplasat in jurul incintei. Variatia campului magnetic induce curenti de tip Foucault in material, care se incalzeste prin efect Joule, mentine aliajul topit in levitatie pana la turnare si permite o foarte buna omogenizare a metalului lichid.

Fluxul tehnologic

Fluxul tehnologic de elaborare a aliajului Ti20Nb10Zr5Ta in cuporul de topire in levitatie cu creuzet rece, prezentat in figura nr. 1, cuprinde urmatoarele operatii:

- pregatirea materiilor prime (Ti, Nb, Zr, Ta) prin debitare la dimensiuni adecvate incintei de lucru a cupotorului (2mm³ pana la 1cm³) si curatarea in baie cu ultrasunete urmata de degrasare cu solventi organici volatili (ex: acetona);
- dozarea prin cantarire a materiilor prime conform calculului de sarja;
- incarcarea materiilor prime in creuzetul cupotorului;
- vidarea instalatiei si realizarea atmosferelor inerte controlate (Ar) in incinta de topire;
- topirea;
- turnarea;
- racirea si evacuarea lingoului solidificat din lingotiera;

- incarcarea lingoului pentru retopire;
- vidarea instalatiei si realizarea atmosferei inerte controlate (Ar) in incinta de topire;
- retopirea;
- turnarea;
- racirea si evacuarea lingoului retopit.

Materiile prime

Procedeul de topire in levitatie in atmosfera inerta asigura necontaminarea cu impuritati a aliajului si de aceea calitatea acestuia este direct influentata de gradul de puritate a materiilor prime utilizate la elaborare. Datorita destinatiei speciale a aliajului pentru aplicatii medicale, este necesara utilizarea unor materii prime cu continut redus de impuritati, care sa respecte urmatoarele cerinte de calitate:

- titan metalic cu componetia conform ASTM B861-98;
- zirconiu metalic, 99,6% cu componetia: 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;
- niobiu metalic, 99,81% cu componetia: 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;
- tantal metalic, 99.59% cu componetia: 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.

Pregatirea materiilor prime

Pregatirea metalelor utilizate ca materii prime la elaborarea aliajului a constat in debitarea in bucati cu dimensiunile de 2mm³ pana la maxim 1cm³, curatarea in baie cu ultrasunete, uscarea si apoi degresarea in solventi organici volatili (acetona) in scopul indepartarii urmelor de grasimi superficiale pentru a nu contamina atmosfera de protectie din incinta cupitorului si in acelasi timp pentru a nu impurifica aliajul topit.

Dozarea materiilor prime

Materiile prime pregatite pentru topire sunt dozate prin cantarire cu o balanta electronica cu o precizie de 10⁻² g, conform calcului de sarja. Pierderile la topire in tipul de cuptor utilizat fiind nesemnificative nu sunt necesare corectii pentru compensare.

In tabelul nr. 1 este prezentata componetia de calcul pentru o sarja cu masa totala de 100g.

Tabelul nr. 1 - Componetia de calcul a sariei experimentale (in procente de greutate)

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

Incarcarea in creuzetul de topire

Materiile prime se introduc in creuzet in ordinea crescatoare a greutatii lor specifice: tantalul, niobiul, zirconiul si titanul si se inchide etans cuptorul.

Vidarea si realizarea atmosferei controlate

Se pune in functiune pompa de vid primar pana la un vid de 10^{-2} mm Hg in incinta de topire, dupa care se porneste pompa de difuzie, pentru o evacuare avansata a gazelor pana la 10^{-8} mm Hg. Se introduce apoi in incinta argon pana la un vid slab de -0,2 ... -0,3bari.

Topirea I

Topirea se realizeaza prin cresterea treptata a puterii utilize de cuptor pana la 25 kW la o frecventa a campului magnetic de 215 kHz, aducandu-se materialul in stare de levitatie, in care se mentine timp de cateva secunde pentru omogenizare.

Temperatura atinsa este de peste 2000 °C, suficienta pentru a topi elementele componente ale aliajului.

Turnarea

Se reduce brusc puterea cuptorului si aliajul se toarna in lingotiera mentionandu-se debitul apei din circuitul de racire la nivelul din timpul topirii.

Racirea si evacuarea lingoului de prima topire

Se menține debitul apei in circuitul de racire timp de cca. 15 minute, pana la racirea completa a lingotierei. Lingoul solidificat si racit se evacueaza din lingotiera.

Incarcarea lingoului in creuzet pentru retopire

Lingoul de prima topire se introduce in creuzet pentru retopire si se inchide etans cuptorul.

Vidarea si realizarea atmosferei controlate

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

Topirea II

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

Turnarea

Turnarea se realizeaza in aceleasi conditii prin reducerea brusca a puterii cupotorului, mentionandu-se debitul apei din circuitul de racire.

Racirea si evacuarea lingoului de la topirea II

Lingoul finit, solidificat si racit in aceleasi conditii ca si la prima topire se evacueaza din lingotiera.

Bilantul de materiale

Conform bilantului de materiale pe elemente, randamentul la faza de topire este 99,51%. Pierderile de 0,49 % sunt pierderi de titan, datorita tensiunii mici de vaporii ai acestui element.

Tabelul nr. 2 - Bilant de materiale total

Material intrat	[g]	Material rezultat	[g]	%
Materii prime Ti, Nb, Zr, Ta sub forma de bucati 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

*) 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 (in procente de greutate)

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

Experimentarile 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 compozitia chimica foarte apropiata de compozitia de calcul, pierderile înregistrate la titan fiind nesemnificative.

REVENDICĂRI

Aliaj pe bază de titan pentru aplicații medicale, cu conținut de niobiu, zirconiu și tantal și procedeu de elaborare

1. Aliaj pe bază de titan, din elemente netoxice și nealergice, cu înaltă biocompatibilitate, pentru aplicații medicale, cu compozitia chimică originală 65%Ti, 20%Nb, 10%Zr, 5%Ta (în procente de greutate) și procedeul de elaborare.

2. Procedeu de elaborare a aliajului pe bază de titan, cu compozitia chimică 65% Ti, 20% Nb, 10% Zr, 5%Ta, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** materiile prime utilizate sunt titan, niobiu, zirconiu și tantal, curățate și debitate, dozate conform compozitionei nominale stabilite și că procedeul de elaborare este topirea în levitație, în cuptor cu creuzet rece, constând în alimentarea în creuzetul cuptorului a componentelor șarpei în ordinea crescătoare a greutății lor specifice, vidarea instalației, urmată de realizarea atmosferei inerte prin introducerea de argon în incinta de topire, creșterea puterii în funcțiune a cuptorului până la realizarea topirii în levitație a șarpei la o temperatură de cca. 2000°C , turnarea gravitațională în lingotieră, răcirea lingoului rezultat în aceeași atmosferă controlată de argon și apoi evacuarea din lingotiera a lingoului de primă topire, după care se realizează retopirea acestui lingou în aceeași condiții ca și în cazul primei topiri pentru asigurarea unei foarte bune omogenități chimice și structurale.

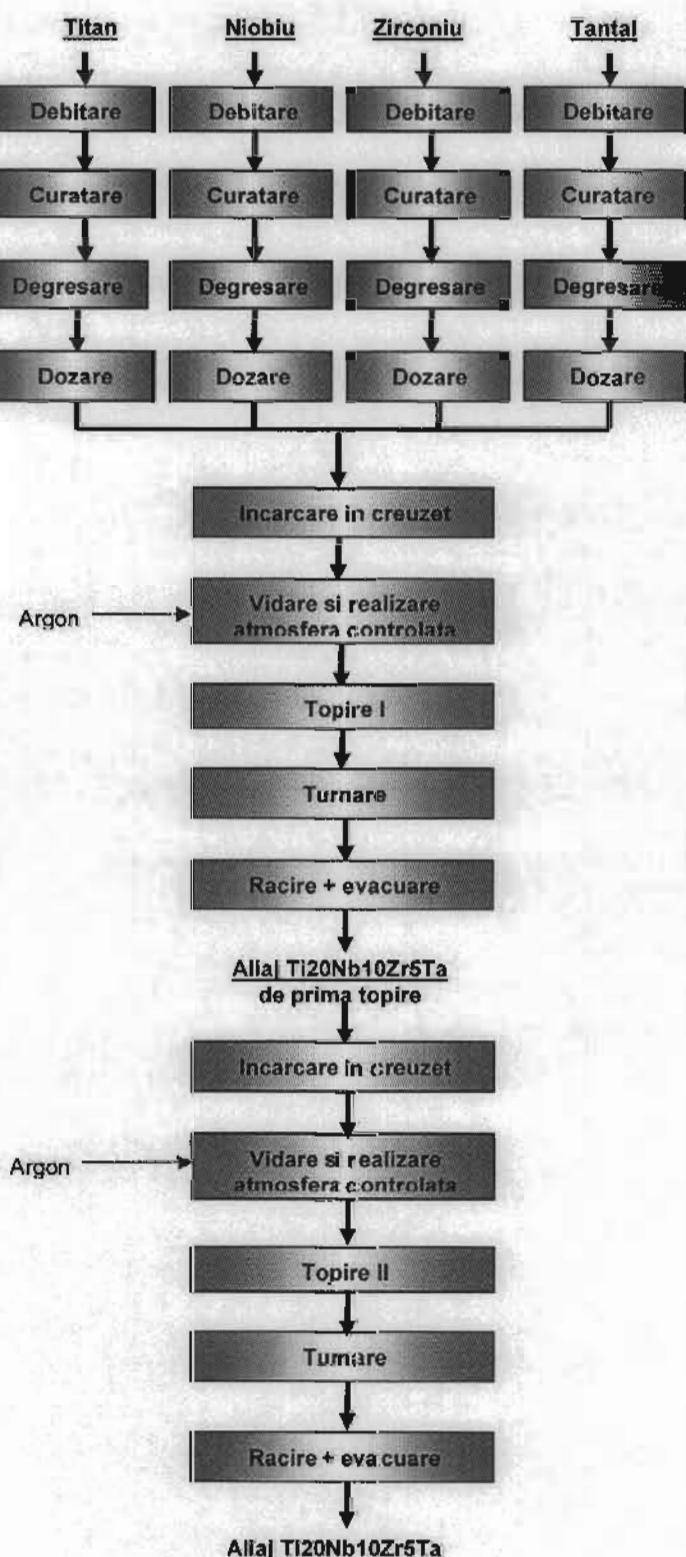


Figura nr. 1 – Schema procesului tehnologic de obtinere a aliajului pe baza de titan cu continut de Nb, Zr si Ta prin procedeul de topire in levitatie, in cuptor cu creuzet rece