



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00308**

(22) Data de depozit: **18/04/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2020** BOPI nr. **2/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2014 BOPI nr. **10/2014**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **IORDOC MIHAI, ALEEA TERASEI NR.4,
BL.E 2, SC.2, ET.1, AP.28, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CODESCU MIRELA-MARIA,
CALEA 13 SEPTEMBRIE NR. 65-69,
BL. 65-67, AP. 69, SECTOR 5, BUCUREȘTI,
B, RO;**

• **TEIȘANU ARISTOFAN ALEXANDRU,
STR.PĂDUROIU NR.3, BL.B25, SC.1, AP.1,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PRIOTEASA PAULA IONELA,
STR. DOROBANȚI NR. 43,
ROȘIORI DE VEDE, TR, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**I. V. BRANZOI, M. IORDOC, M. CODESCU,
"ELECTROCHEMICAL STUDIES
ON THE STABILITY AND CORROSION
RESISTANCE OF NEW
ZIRCONIUM-BASED ALLOYS FO
BIOMEDICAL APPLICATIONS",
SURF INTERFACE ANAL., PP. 167-173,
2008; US 2011127899 A1; GB 1012523**

(54) **MATERIAL PENTRU IMPLANT ORTOPEDIC TIP ZrNbTa-ZrO₂
ȘI PROCEDU DE OBȚINERE A ACESTUIA**



RO 129839 B1

1 Invenția se referă la un material pentru implant ortopedic, de tip metal-ceramică,
2 ZrNbTa-ZrO₂, destinat aplicațiilor în chirurgia ortopedică, de exemplu, pentru înlocuirea totală
3 sau parțială a articulațiilor, sau pentru fixarea fracturilor, și la un procedeu de obținere a
4 acestuia.

5 Se cunosc diverse materiale pentru implant ortopedic, de exemplu: oțelul inoxidabil
6 316L, aliajele de Co-Cr și aliaje pe bază de Ti. Aceste materiale prezintă valoare mare a
7 modulului de elasticitate, comparativ cu cea a osului, rezistență scăzută la uzură și coroziune,
8 și lipsa biocompatibilității.

9 De asemenea, aliajele de zirconiu reprezintă alte materiale folosite în chirurgia ortope-
10 dică, la înlocuirea articulațiilor de șold și genunchi. În general, aceste aliaje posedă o serie de
11 proprietăți specifice, cum ar fi greutatea specifică scăzută, rezistența mare la coroziune și uzură
12 prin frecare, și o foarte bună biocompatibilitate, care le recomandă pentru aplicațiile mai sus
13 amintite. O altă caracteristică specială a acestor aliaje o reprezintă absența ionilor toxici din
14 compoziția lor. Astfel, în urma proceselor de coroziune din interiorul organismului uman, aceste
15 aliaje nu eliberează ioni toxici, cum ar fi Ni, Cr, V, Al și Co.

16 Dezvoltarea clasei de aliaje pe bază de zirconiu, niobiu și tantal ca elemente de aliere
17 se justifică prin siguranța pe care aceste materiale o oferă pacienților cu afecțiuni ale sistemului
18 osos, care beneficiază de implanturi de înlocuire a articulațiilor de șold sau genunchi. Această
19 siguranță este conferită în primul rând de biocompatibilitatea excelentă a acestor materiale, și
20 de o rezistență foarte ridicată la coroziune și uzură prin frecare.

21 Aceste materiale din stadiul cunoscut provin din industria nucleară, au compoziția
22 chimică Zr_{2,5}Nb și au fost adaptate prin modificarea suprafeței prin tratament termic, când se
23 obține *in situ* un film ceramic de tip ZrO₂, și sunt utilizate în domeniul chirurgiei ortopedice.

24 Dezavantajele materialelor cunoscute constau în faptul că prezintă caracteristici fizico-
25 chimice inferioare:

- 26 - rezistență inferioară la coroziune (viteza de coroziune 4,97 μm/an în soluție Hank);
- 27 - duritate scăzută a suprafeței (microduritatea Vickers 556 HV);
- 28 - umectabilitatea scăzută a suprafeței (valoarea unghiului de contact 63,89°).

29 Este cunoscut și un material biocompatibil, rezistent la coroziune, pentru implanturi
30 ortopedice tip Zr_{2,5}Nb₃Ta cu strat oxidic protector de ZrO₂, obținut prin topirea unui amestec
31 specific de pulberi de Zr, Nb și Ta și retopirea aliajului obținut, aliajul având o viteză de corozii-
32 une de 38 μm/an în soluție Hank (I. V. Branzoi, M. Iordoc, M. Codescu, "***Electrochemical
33 studies on the stability and corrosion resistance of new zirconium-based alloys for
34 biomedical applications***", Surf. Interface Anal. 2008; 40: 167-173).

35 De asemenea, documentul **US 2011127899 A1** prezintă un material multistrat tip
36 NbTaZr-oxid, rezistent la temperatură și coroziune, și cu proprietăți optice, cu:

37 Nb = 5...10%, Ta = 65...75% și Zr = 21...25%.

38 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui material compozit
39 metal-ceramică de tip ZrNbTa-ZrO₂, în care componentele alese, prin natura și raportul lor în
40 greutate, să realizeze caracteristici fizice ale materialului care să corespundă condițiilor speciale
41 de aplicare în chirurgie ortopedică, și anume, o îmbunătățire a rezistenței la coroziune, a
42 proprietăților mecanice și a biocompatibilității componentelor implantabile.

43 Materialul pentru implant ortopedic, de tip metal-ceramică, ZrNbTa-ZrO₂, conform inven-
44 ției, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că, în scopul măririi duratei de viață a implan-
45 tului și a siguranței utilizatorului, prin îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice, este alcătuit
46 dintr-un aliaj ternar de tip ZrNbTa (Zr₁₀Nb₁₂Ta), realizat dintr-un amestec de pulberi de Zr, Nb
47 și Ta de puritate ridicată (>99%), compus din următoarele materii prime: 78% pulbere de Zr,
10% pulbere de Nb și 12% pulbere de Ta, care sunt omogenizate și apoi presate la 400 kgf/cm²

RO 129839 B1

1 timp de 10...20 min, amestecul solid rezultat fiind măcinat în granule cu dimensiunea medie de 0,8...1,2 mm, și apoi supus unui proces repetitiv de topire-răcire în cuptor cu inducție, aliajul obținut fiind supus unui tratament termic ce pornește de la temperatura camerei, cu o creștere a temperaturii de 80°C/h până la 500°C, valoare la care temperatura se menține constantă timp de 3 h, după care urmează o răcire treptată de 15 h cu o scădere a temperaturii de 20°C/h. 1 3 5

Materialul tip Zr10Nb12Ta rezultat prezintă următoarele caracteristici fizico-chimice: viteza de coroziune - 2,18 μm/an în soluție Hank; microduritatea Vickers - 937 HV; umectabilitatea suprafeței - caracterizată de o valoare a unghiului de contact de 56,16°. 7

Avantajele materialului compozit conform invenției sunt următoarele: 9

- caracteristici fizico-chimice și biologice superioare; 11

- rezistență mărită la coroziune (viteza de coroziune 2,18 μm/an în soluție Hank);

- duritate ridicată a suprafeței (microduritatea Vickers 937 HV); 13

- umectabilitatea ridicată a suprafeței (valoarea unghiului de contact - 56,16°);

- biocompatibilitate ridicată; 15

- durată de viață mărită.

Invenția este prezentată pe larg în continuare, printr-un exemplu de realizare a invenției în legătură și cu fig. 1...3, ce reprezintă: 17

- fig. 1, diagrama de tratament termic pentru obținerea materialului conform invenției;

- fig. 2, reprezentare schematică a secțiunii materialului inițial netratat termic; 19

- fig. 3, reprezentare schematică a secțiunii materialului tratat termic final, conform invenției. 21

Materialul pentru implant ortopedic, din compozit metal-ceramică de tip ZrNbTa-ZrO₂, conform invenției, se obține prin următoarele etape: 23

Etapa 1. Obținerea aliajului (exemplu pentru o șarjă de 100 g)

Se folosește un aliaj ternar de tip ZrNbTa (Zr10Nb12Ta), alcătuit din următoarele materii 25

prime: pulberi de Zr, Nb și Ta de puritate ridicată (>99%), omogenizate și apoi presate la 400 kgf/cm² timp de 10 min, amestecul solid rezultat fiind măcinat în granule cu dimensiunea 27

medie de 0,8...1,2 mm. Șarjele sunt pregătite cu un conținut de 78 g de pulbere de Zr de puritate >99%, 10 g de pulbere de Nb de puritate >99% și 12 g de pulbere de Ta de puritate >99%. 29

Amestecul de pulberi se omogenizează prin vibrații la temperatura ambiantă. Amestecul omogenizat se pune într-un tub de cuarț care se centrează în mijlocul spirelor de cupru dintr-un cuptor 31

cu inducție. Urmează un proces repetitiv de topire-răcire în atmosferă de argon a amestecului de pulberi, la o temperatură de 2000...2500°C. Pentru obținerea unui aliaj cât mai omogen și 33

compact, procedeul se repetă de 3 ori.

Etapa 2. Șarja de aliaj obținut în etapa 1, cu formă neregulată, se supune unui procedeu 35

meccanic de debitare și șlefuire pentru obținerea probelor ce urmează a fi caracterizate fizico-chimic. 37

Probele astfel obținute se supun unui tratament termic ce pornește de la temperatura camerei (aproximativ 20°C), cu o creștere a temperaturii de 80°C/h până la 500°C, valoare la care temperatura se menține constantă timp de 3 h. 39

Urmează apoi o răcire treptată de 15 h, cu o scădere a temperaturii de 20°C/h. 41

Diagrama de tratament termic este prezentată în fig. 1. Fig. 2 reprezintă aliajul obținut, netratat termic. În timpul tratamentului termic (realizat conform fig. 3), oxigenul din atmosferă difuzează 43

în probă pe o adâncime de ordinul zecilor de microni, și reacționează cu zirconiu, transformându-l într-un strat dens de oxid de zirconiu, de culoare neagră, foarte aderent, cu excelente proprietăți mecanice și cu rezistență la coroziune foarte mare. 45

RO 129839 B1

1 Probele obținute se supun unui set de măsurători fizico-chimice, după cum urmează:
tratamentul termic aplicat aliajului ternar Zr_{2,5}Nb₃Ta mărește rezistența la coroziune, prin faptul
3 că rezistența la polarizare se mărește, în timp ce viteza de coroziune și curentul de coroziune
scad în toate soluțiile de electrolit.

5 Micrografiile SEM evidențiază stratul ceramic rezultat în urma tratării termice a probei
Zr_{2,5}Nb₃Ta și, de asemenea, aspectul acestora. Se observă depunerea uniformă a acestora,
7 și forma aciculară a stratului de ceramică zirconoasă.

9 Măsurătorile de difracție de raze X au pus în evidență prezența a două forme polimorfe
de oxid de zirconiu la suprafața probei, unul monoclinic și unul ortorombic. Forma de cristalizare
ortorombică va corespunde unui oxid nestoichiometric negru, foarte stabil, cu excelente
11 proprietăți anticorozive și tribologice.

13 Măsurătorile de interferometrie efectuate pentru proba de Zr_{2,5}Nb₃Ta tratat termic
evidențiază grosimile și, respectiv, rugozitățile acoperirilor. Astfel, în cazul tratării termice a
probei Zr_{2,5}Nb₃Ta, se observă transformarea superficială a suprafeței aliajului într-un film
15 ceramic compact și foarte aderent, de aproximativ 50 μm, cu o rugozitate medie de 6 μm.

17 Se observă că unghiul de contact scade în cazul aliajului Zr_{2,5}Nb₃Ta tratat termic.
Această scădere a unghiului de contact la suprafața acestor probe se traduce prin creșterea
hidrofiliei suprafețelor studiate, ceea ce aduce cu sine o îmbunătățire a rezistenței la coroziune,
19 fapt confirmat de măsurătorile electrochimice.

21 De asemenea, acoperirea probelor mărește microduratea Vickers. Se observă că cele
mai mari valori sunt înregistrate în cazul probelor acoperite cu ceramică de ZrO₂, și anume, la
aliajul ternar Zr₁₀Nb₁₂Ta tratat termic (937 HV - tabel).

23 *Valori ale proprietăților fizico-chimice pentru aliajele netratat și tratat termic*

25 Proba	Viteza de coroziune, μm/an	Microdurate Vickers, HV	Unghi de contact, grade
27 Zr ₁₀ Nb ₁₂ Ta	4,97	556	63,89
29 Zr ₁₀ Nb ₁₂ Ta tratat termic	2,18	937	56,16

RO 129839 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui material pentru implant ortopedic tip ZrNbTa-ZrO₂, care, după obținerea unui amestec specific omogenizat de pulberi de Zr, Nb și Ta de puritate ridicată (>99%), realizează topirea acestui amestec de pulberi și retopirea aliajului obținut, **caracterizat prin aceea că**, pentru obținerea unui aliaj tip Zr10Nb12Ta, amestecul de pulberi este format din 78% pulbere de Zr, 10% pulbere de Nb și 12% pulbere de Ta, este presat la 400 kgf/cm² timp de 10...20 min, fiind apoi măcinat în granule cu dimensiunea medie de 0,8...1,2 mm, și supus procesului repetitiv de topire-răcire prin curenți de inducție, iar aliajul obținut este supus unui tratament termic ce pornește de la temperatura camerei, cu o creștere a temperaturii de 80°C/h până la 500°C, menținere constantă a temperaturii timp de 3 h, și apoi răcire treptată de 15 h, cu o viteză de răcire de 20°C/h. 11
2. Material pentru implant ortopedic tip ZrNbTa-ZrO₂, cu rezistență ridicată la coroziune, obținut prin procedeul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este din aliaj tip Zr10Nb12Ta, cu o viteză de coroziune de 2,18 μm/an în soluție Hank, are microduratea Vickers de 937 HV după tratament termic, și umectabilitatea suprafeței caracterizată de o valoare a unghiului de contact de 56,16°. 17

(51) Int.Cl.

C22C 29/12 (2006.01);

C22C 16/00 (2006.01);

A61L 27/10 (2006.01)

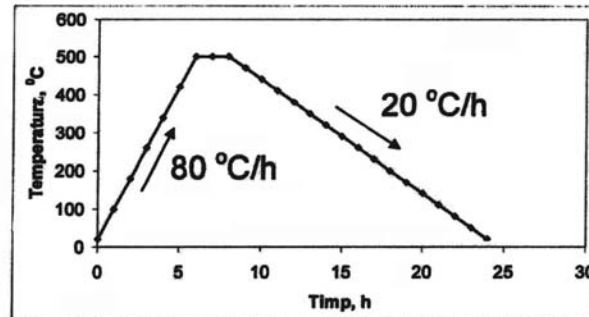


Fig. 1

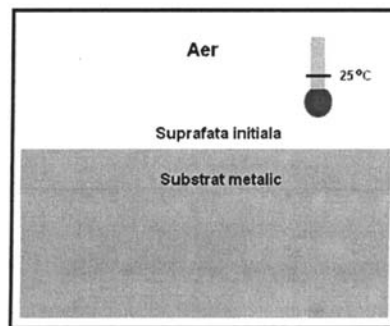


Fig. 2

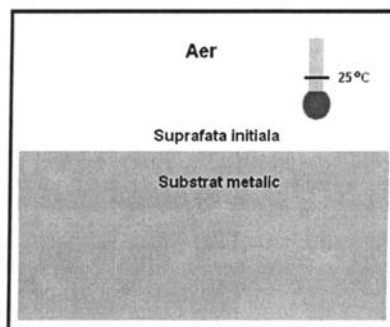


Fig. 3

