



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **18.04.2013**

(41) Data publicării cererii:
30.10.2014 BOPI nr. **10/2014**

(71) Solicitant:
• **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**

(54) **MATERIAL PENTRU IMPLANT ORTOPEDIC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material pentru implant ortopedic, de tip metal-ceramică, ZrNbTa-ZrO₂, destinat aplicațiilor în chirurgia ortopedică, de exemplu, pentru înlocuirea totală sau parțială a articulațiilor sau pentru fixarea fracturilor. Materialul conform invenției este alcătuit dintr-un aliaj ternar de tip ZrNbTa (Zr₁₀NbTa), compus din următoarele materii prime: amestec de pulberi de Zr, Nb și Ta de puritate ridicată (>99%), cu un conținut de 78% pulbere de Nb și 12% pulbere de Ta, omogenizate și apoi presate la 400 kgf/cm², timp de 10...20 min, care se macină în granule cu dimensiunea medie de 0,8...1,2 mm, amestecul de pulberi supunându-se unui proces repetitiv de topire-răcire în induc-

ție, iar aliajul obținut se supune unui tratament termic care pornește de la temperatura camerei, cu o creștere a temperaturii de 80°C, unde 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, iar alte caracteristici fizico-chimice ale materialului sunt: viteza de coroziune de 2,18 μm/an în soluție Hank, microduratea Vickers - 937 HV și umectabilitatea suprafeței - valoarea unghiului de contact 56,16°.

Revendicări: 2
Figuri: 3



Material pentru implant ortopedic

Invenția se referă la un material pentru implant ortopedic, de tip metal-ceramica, ZrNbTa-ZrO₂, destinat aplicațiilor în chirurgia ortopedică, de exemplu, pentru înlocuirea totală sau parțială a articulațiilor sau fixarea fracturilor.

Se cunosc materialele pentru implant ortopedic, de exemplu:

Oțelul inoxidabil 316L, aliajele de Co-Cr [1], și aliajele pe bază de Ti [2]. Aceste materiale prezintă valoare mare a modulului de elasticitate comparativ cu cea a osului, rezistența scăzută la uzură și coroziune și lipsa biocompatibilității.

De asemenea aliajele de zirconiu reprezintă alte materiale folosite în chirurgia ortopedică, la înlocuirea articulațiilor de șold și genunchi. În general, aceste aliaje posedă o serie de proprietăți specifice, cum ar fi, greutatea specifică scăzută, rezistența mare la coroziune și uzură prin frecare și o foarte bună biocompatibilitate, care le recomandă pentru aplicațiile mai sus amintite [3-7]. O altă caracteristică specială a acestor aliaje o reprezintă absența ionilor toxici din compoziția lor. Astfel, în urma proceselor de coroziune din interiorul organismului uman, aceste aliaje nu eliberează ioni toxici, cum ar fi Ni, Cr, V, Al și Co.

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

Aceste materiale din stadiul cunoscut, provin din industria nucleară, au compoziția chimică Zr_{2,5}Nb și au fost adaptate prin modificarea suprafeței prin tratament termic când se obține in-situ un film ceramic de tip ZrO₂ și sunt utilizate în domeniul chirurgiei ortopedice [8, 9].

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

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

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui material

compozit metal-ceramica de tip ZrNbTa-ZrO₂, in care componentele a ese, prin natura si raportul lor in greutate sa realizeze caracteristicile fizice ale materialului care sa corespunda conditiilor speciale de aplicare in chirurgie ortopedica, si anume, realizeaza o imbunatatire a rezistentei la coroziune, a proprietatilor mecanice si a biocompatibilitatii a componentelor implantabile.

Materialul pentru implant ortopedic, de tip metal-ceramica, ZrNbTa-ZrO₂, conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca, in scopul maririi duratei de viata a implantului si a sigurantei utilizatorului prin imbunatatirea proprietatilor fizico-chimice, este alcatuit dintr-un aliaj ternar de tip ZrNbTa (Zr₁₀Nb₁₂Ta) compus din urmatoarele materii prime: amestec de pulberi de Zr, Nb și Ta de puritate ridicată (>99%), cu un continut de 78% pulbere de Zr, 10% pulbere de Nb si 12% pulbere de Ta, omogenizate și apoi presate la 400 kgf/cm² timp de 10...20 minute, care se macina în granule cu dimensiunea medie de 0,8...1,2mm si se supune unui proces repetitiv de topire-racire in inductie, iar aliajul obtinut se supune unui tratament termic care pornește de la temperatura camerei, cu o creștere a temperaturii de 80 °C pe oră până la 500 °C, unde temperatura se menține constantă timp de 3 ore, urmează apoi o răcire treptată de 15 ore cu o scădere a temperaturii de 20 °C pe oră si prezinta urmatoarele caracteristici fizico-chimice: viteza de coroziune 2,18 μm/an in solutie Hank; microduritatea Vickers 937 HV; umectabilitatea suprafetei - valoarea unghiului de contact 56,16°.

Avantajele inventiei sunt urmatoarele:

Caracteristici fizico-chimice si biologice superioare:

- rezistenta marita la coroziune (viteza de coroziune 2,18 μm/an in solutie Hank);
- duritate ridicata a suprafetei (microduritatea Vickers 937 HV);
- umectabilitatea ridicata a suprafetei (valoarea unghiului de contact 56,16°)
- biocompatibilitate ridicata
- durata de viata marita

Se da in continuare un exemplu de realizare al inventiei in legatura cu Fig 1...3 care reprezinta:

Fig 1 Diagrama de tratament termic pentru obtinerea materialului conform inventiei

Fig 2 Reprezentare schematica a sectiunii materialului netratat termic initial

Fig 3 Reprezentare schematica a sectiunii materialului tratat termic final, conform



inventiei

Materialul pentru implant ortopedic, compozit metal-ceramica de tip ZrNbTa-ZrO₂, conform inventiei, se obtine prin urmatoarele etape:

Etapa 1. Obținerea aliajului (exemplu pentru o sarja de 100 g). Se foloseste un aliaj ternar de tip ZrNbTa (Zr₁₀Nb₁₂Ta) alcatuit din urmatoarele materii prime: pulberi de Zr, Nb și Ta de puritate ridicată (>99%), omogenizate și apoi presate la 400 kgf/cm² timp de 10 minute, apoi se macina în granule cu dimensiunea medie de 1mm. Șarjele sunt pregătite cu un continut 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%. Amestecul de pulberi se omogenizeaza prin vibratii la temperatura ambianta. Amestecul omogenizat se pune intr-un tub de cuarț care se centreaza in mijlocul spirelor de cupru din cuptorul cu inductie. Urmeaza procesul repetitiv de topire-racire in atmosfera de argon al amestecului de pulberi, la o temperatura de 2000-2500 °C. Pentru obtinerea unuia aliaj cat mai omogen și compact, procedeul se repeta de 3 ori.

Etapa 2. Sarja de aliaj obtinut in etapa 1, cu forma neregulata, se supune unui procedeu mecanic de debitare și slefuire pentru obtinerea probelor ce urmeaza a fi caracterizate fizico-chimic.

Probele astfel obtinute se supun unui tratament termic care pornește de la temperatura camerei (aproximativ 20 °C), cu o creștere a temperaturii de 80 °C pe oră până la 500 °C, unde temperatura se menține constantă timp de 3 ore. Urmează apoi o răcire treptată de 15 ore cu o scădere a temperaturii de 20 °C pe oră. Diagrama de tratament termic este prezentată în Fig 1. Figura 2 reprezinta aliajul obtinut, netratat termic. În timpul tratamentului termic (conform Fig 3), oxigenul din atmosferă difuzează 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 rezistență la coroziune foarte mare.

Probele obtinute se supun unui set de masuratori fizico-chimice, dupa cum urmeaza:

Tratamentul termic aplicat aliajului ternar Zr_{2,5}Nb₃Ta mărește rezistența la coroziune, prin faptul că rezistența la polarizare se mărește în timp ce viteza de coroziune și curentul de coroziune scad în toate soluțiile de electrolit.

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 și forma aciculară a stratului de ceramică zirconoasă.

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 corespunde unui oxid nestoichiometric negru, foarte stabil, cu excelente proprietăți anticorozive și tribologice.

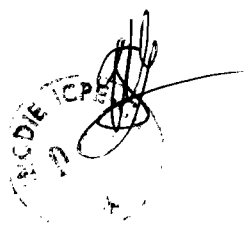
Măsurătorile de interferometrie efectuate pentru pentru proba de Zr_{2,5}Nb₃Ta tratat termic, evidentiaza grosimile și respectiv rugozitățile acoperirilor. Astfel, în cazul tratării termice a probei Zr_{2,5}Nb₃Ta, se observă transformarea superficială a suprafeței aliajului într-un film ceramic compact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

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, fapt confirmat de măsurătorile electrochimice.

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 aliajul ternar Zr₁₀Nb₁₂Ta tratat termic (937 HV).

Tabel 1. Tabel cu valori ale proprietatilor fizico-chimice pentru aliajele netratat si tratat termic

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



REVENDICARE

1. Material pentru implant ortopedic, de tip metal-ceramica ZrNbTa-ZrO₂, **caracterizat prin aceea că**, in scopul maririi duratei de viata a implantului si a sigurantei utilizatorului prin imbunatatirea proprietatilor fizico-chimice, este alcatuit dintr-un aliaj ternar de tip ZrNbTa (Zr10Nb12Ta) compus din urmatoarele materii prime: amestec de pulberi de Zr, Nb și Ta de puritate ridicată (>99%), cu un continut de 78% pulbere de Zr, 10% pulbere de Nb si 12% pulbere de Ta, omogenizate și apoi presate la 400 kgf/cm² timp de 10...20 minute, care se macina în granule cu dimensiunea medie de 0,8...1,2mm si se supune unui proces repetitiv de topire-racire in inductie, iar aliajul obtinut se supune unui tratament termic care pornește de la temperatura camerei, cu o creștere a temperaturii de 80 °C pe oră până la 500 °C, unde temperatura se menține constantă timp de 3 ore, urmează apoi o răcire treptată de 15 ore cu o scădere a temperaturii de 20 °C pe oră.
2. Material pentru implant ortopedic, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca prezinta urmatoarele caracteristici fizico-chimice: viteza de corozieune 2,18 μm/an in solutie Hank; microduritatea Vickers 937 HV; umectabilitatea suprafetei - valoarea unghiului de contact 56,16°.



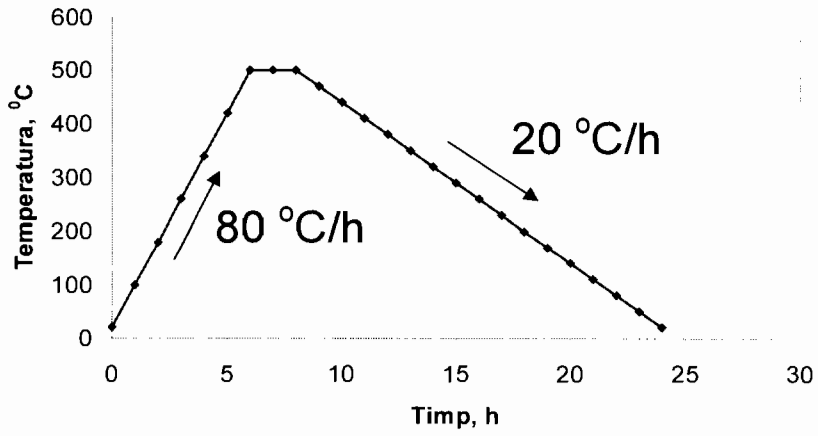


Fig 1

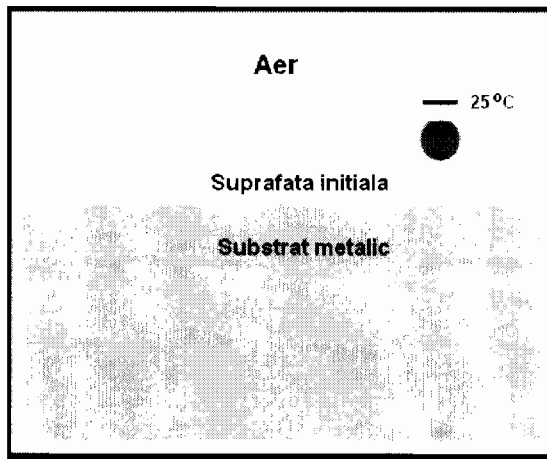


Fig 2

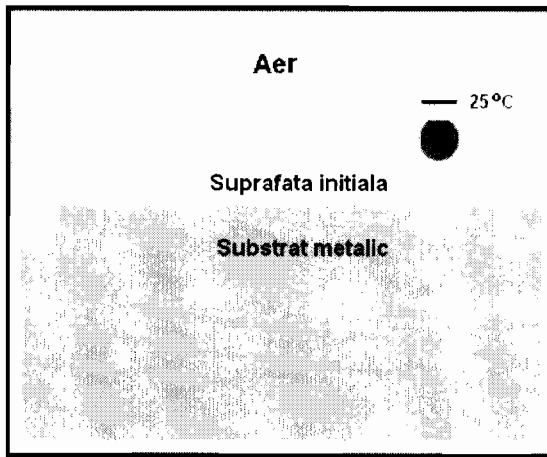


Fig 3