



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00864**

(22) Data de depozit: **18/11/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2020** BOPI nr. **3/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2015 BOPI nr. **5/2015**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE,**
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **R&D CONSULTANȚĂ ȘI SERVICII S.R.L.,**
STR.MARIA GHICULEASA NR.45,

SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• **CALDERON MORENO JOSE MARIA,**
STR. CRÂNGULUI NR. 9-11, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **POPA MONICA,** *STR. CRÂNGULUI*
NR. 9-11, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• **VASILESCU CORA,** *STR. LOTRIOARA*
NR. 5, BL. V31, SC. C, AP. 113, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **DROB SILVIU IULIAN,**
STR. RÂUL DOAMNEI NR.5, BL.C4, SC.D,
AP.140, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **STANCIU DOINA ECATERINA,**
STR. MARIA GHICULEASA NR. 45,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• **IVĂNESCU STELIANA,**
STR. LUNCA BRADULUI NR. 6, BL. M31,
SC. A, AP. 24, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **DAN IOAN,** *STR. BUZEȘTI NR.61, BL.A 6,*
ET.8, AP.55, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

RO 127102 B1; CN 101628332 A;
US 2009139617 A1

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI ALIAJ Ti-20Zr
BIOCOMPATIBIL ȘI A UNUI PRODUS CU SUPRAFAȚA
FUNCȚIONALIZATĂ DIN ACEST ALIAJ**



RO 130251 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a unui aliaj pe bază de titan având în
2 compoziție zirconiu, destinat aplicațiilor în stomatologie, pentru execuția implanturilor den-
3 tare, și la un procedeu de realizare a unui produs cu suprafața funcționalizată din acest aliaj.

4 În implantologia dentară, titanul și aliajele de titan se utilizează pentru diferite dispo-
5 zitive stomatologice, ca implanturi, componente de implanturi (șuruburi) sau coroane, punți.
6 Zirconiu este un element cu biocompatibilitate ridicată care îi conferă caracteristici mecanice
7 și de rezistență la coroziune îmbunătățite față de titanul comercial pur.

8 Există mai multe tipuri de implanturi dentare: osteointegrate, mini-implanturi pentru
9 ancoraj ortodontic și zigomatice. Fiecare grup de implanturi necesită diferite proprietăți meca-
10 nice, pentru realizarea lor utilizându-se, după caz, titanul comercial pur sau aliaje de titan,
11 dintre care, în prezent, cel mai utilizat este Ti-6Al-4V. Titanul comercial pur este în mod pre-
12 ferențial utilizat pentru implanturi dentare endoosoase.

13 Noile direcții de cercetare în domeniul biomaterialelor pe bază de titan vizează dez-
14 voltarea unor noi generații de implanturi cu biocompatibilitate și bioactivitate ridicate, precum
15 și proprietăți mecanice adecvate cerințelor pentru implanturi mai sigure, mai sănătoase și
16 mai fiabile. Aceste direcții se referă la:

- 17 - dezvoltarea de noi compoziții de aliaje de titan pentru implantologie;
- 18 - îmbunătățirea caracteristicilor fizico-mecanice;
- 19 - funcționalizarea suprafeței pentru creșterea stabilității, biocompatibilității, bioactivi-
20 tății, oseointegrării prin aplicarea de acoperire nanostructurată.

21 Există cercetări privind noi compoziții de aliaje de titan pentru implantologie. Cele mai
22 recente tendințe în domeniul unor noi biomateriale cu baza titan pentru dispozitive medicale
23 implantabile inactive (dentare, ortopedice, etc.) evidențiază cercetări pentru dezvoltarea ali-
24 ajelor de titan compuse din elemente netoxice. Elementele de aliere selectate ca netoxice
25 și nealergice pe baza datelor raportate privind viabilitatea celulelor, rezistența la polarizare
26 (rezistența la coroziune) sunt Nb, Ta, și Zr, dar pe lângă acestea, Mo și Sn au fost acceptate
27 ca elemente fără efecte toxice semnificative asupra creșterii și proliferării celulelor țesuturilor
28 biologice (M. Niinomi, *“Recent research and development in titanium alloys for
29 biomedical applications and health care goods”*, Sci. Technol. Adv. Mater., 4, 445-454,
30 2003; C.Y. Cui, D.H. Ping, *“Microstructural evaluation and ductility improvement of a
31 Ti-30Nb alloy with Pd addition”*, J. Alloy Compd., 471, 248-252, 2009).

32 Aliajele de titan cercetate pe plan mondial, raportate recent ca biomateriale, sunt din
33 sistemele Ti-Zr, Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Ta-Zr, Ti-Nb-Hf, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Sn, Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Fe-Ta,
34 Ti-Mo-Zr-Sn, Ti-Sn-Nb-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe, Ti-Mo-Nb-Si, Ti-Mo-Ga, Ti-Mo-Ge. Multe dintre
35 aceste aliaje conțin cantități mari de Nb, Ta, Zr, Mo și/sau Sn.

36 Există, de asemenea, cercetări privind îmbunătățirea caracteristicilor mecanice.

37 Caracteristicile mecanice de bază care se au în vedere la proiectarea și dezvoltarea
38 unui nou aliaj pe bază de titan pentru aplicații în implantologie sunt: rezistența la uzură; rezis-
39 tența la tracțiune; rezistența la oboseală; modulul de elasticitate.

40 Titanul nealiat are valori relativ scăzute pentru aceste proprietăți, astfel că se poate
41 aprecia că Ti va avea valori relativ mari ale frecării, precum și tendință de transfer de material
42 și uzură adezivă în fluidul biologic. De aceea, pentru implanturi ce necesită o rezistență
43 mecanică mai mare, cum sunt implanturile dentare, este necesară utilizarea aliajelor de titan.

44 Topografia suprafeței are o influență importantă asupra oseointegrării unui implant;
45 o suprafață cu rugozitate la nivel micro sau nano (R. B. Heimann, *“Structure, properties,
46 and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings”*, Surf. Coat.
47 Technol., 233, 27-38, 2013; S.-E. Kim, S.-B. Lee, S.-W. Kwak, C.-K. Kim, K.-N. Kim,
48 *“Nanoporous anodic oxidation titanium enhances cell proliferation and differentiation
49 of immortalized mouse embryonic cells”*, Surf. Coat. Technol., 228, S37-S40, 2013;

S.-H. Tsai, Y.-C. Yang, *“Synthesis of the mesoporous TiO₂ array for hydroxyapatite precipitation”*, Surf. Coat. Technol., 231, 578-582, 2013) poate asigura o integrare fermă cu osul și stabilitate pe termen lung. Suprafața rugoasă poate fi obținută prin anodizare electrochimică; prin oxidare anodică, filmul de oxid de pe suprafața aliajului crește, se îngroașă în funcție de potențialul și densitatea de curent aplicate (T. Cheng, Y. Chen, X. Nie, *“Surface morphology manipulation and wear property of bioceramic oxide coatings on titanium alloy”*, Surf. Coat. Technol., 215, 253-259, 2013). În porii formați se pot încorpora elemente chimice și celule, materialul stimulând formarea de os, deci fiind bioactiv. Anodizarea poate fi aplicată galvanostatic, la curent constant (R. Narayanan, S.K. Seshadri, *“Phosphoric acid anodization of Ti-6Al-4V - Structural and corrosion aspects”*, Corros. Sci., 49, 542-558, 2007; V.S. Saji, H.C. Choe, *“Electrochemical corrosion behaviour of nanotubular Ti-13Nb-13Zr alloy in Ringer's solution”*, Corr. Sci., 51, 1658-1663, 2009) folosind diferite soluții, ca: acid fosforic, sulfuric, fluorhidric, clorhidric, fluoruri, cloruri, etc.

Soluțiile cunoscute au în vedere realizarea implanturilor dentare endoosoase, bioactive, oseointegrative din titan, în varietatea de forme cerută de implantologia dentară. Cele mai frecvente sunt cu forma de șurub, disponibile la diametre de 3,3...6,0 mm și lungimi de 6,0...16,0 mm. Unele dintre implanturile dentare au diametre și grosimi de perete mici. Pentru aceste cazuri nu mai este adecvat titanul pur care are o rezistență mecanică insuficientă, utilizându-se aliaj de titan Ti-6Al-4V, pentru a se preveni fisurarea.

În cazul implantării aliajului Ti-6Al-4V, se pot detecta cantități însemnate din metalele componente clasificate ca toxice, Al (neurotoxic), V (cancerigen), eliberate din implant în țesutul local înconjurător. Deși aliajul este considerat biotolerat, s-a observat formarea unor structuri de celule fibroase în jurul implantului și anomalii ale membranei celulare (S. Bartakova et al., *“New titanium P-alloys for dental implantology and their laboratory-based assays of biocompatibility”*, Scripta Medica, 82, 76-82, 2009; M. Niinomi, *“Low modulus titanium alloys for inhibiting bone atrophy”*, In: Biomaterials Science and Engineering, 249-268, 2011, InTech).

Probabilitatea realizării unor implanturi stomatologice complexe cu utilizări pe termen lung, din Ti-6Al-4V, este scăzută. Pe perioade de exploatare îndelungate, printr-o interacțiune corespunzătoare între biomaterial și țesut, ansamblul implant/țesut devine un sistem integrat și omogen acceptat de organism, simpla tolerare nefiind suficientă.

Este cunoscut că pe plan mondial a fost dezvoltat un aliaj binar Ti-Zr pentru implanturi dentare cu o foarte bună biocompatibilitate, care depășește limitările mecanice ale titanului pur, putând înlocui și aliajul Ti-6Al-4V. Acest aliaj Ti-Zr are stabilitate mecanică semnificativ crescută comparativ cu titanul comercial pur grad 4 (CPTi Gr4), combinând o înaltă rezistență mecanică cu o excelentă osteointegrare, ceea ce îl face adecvat și pentru implanturi dentare cu diametru mic, necesare în situații speciale de alveole dentare înguste sau spații mici între dinți. Aliajul de titan cu 13...17% Zr, cu marca înregistrată „Roxolid”, se afla, în anul 2008, în teste preclinice, în 2010 în teste clinice, iar la începutul anului 2011 a primit aprobare de intrare pe piață. Pe baza cererii de brevet înregistrate în anul 2009, pentru acest biomaterial a fost publicat, în anul 2012, brevetul US 8168012, *“Binary titanium-zirconium alloy for surgical implants and a suitable manufacturing process”*, care se referă la un aliaj binar Ti-Zr cu compoziții recomandate între 5...19% Zr (în procente de greutate), destinat execuției de șuruburi, plăci sau ace pentru tratarea fracturilor și pentru chirurgie ortopedică, dar și pentru implanturi chirurgicale dentare, maxilofaciale și extraorale.

Prin documentul RO 127102 B1, este cunoscut un procedeu de obținere a unui aliaj pe bază de titan cu conținut de elemente biocompatibile, cu compoziția chimică formată din 80% Ti, 10% Zr, 5% Nb, 5% Ta, în procente de greutate, realizat prin fazele următoare: dozarea cantităților de materie primă, Ti, Zr, Nb, Ta, conform compoziției stabilite pentru aliaj,

RO 130251 B1

1 topirea acestora în cuptor cu creuzet rece, în levitație, prin introducerea acestora în creuzet
în ordinea descrescătoare a punctului de topire, vidarea incintei de topire și realizarea atmo-
3 sferei de argon din incintă, creșterea puterii cuptorului și topirea aliajului în levitație mag-
netică, la circa 2000°C, turnarea gravitațională în lingotieră, prin reducerea bruscă a puterii
5 cuptorului, apoi răcirea lingoului obținut în atmosferă controlată, timp de circa 15 min, și
scoaterea acestuia din lingotieră.

7 De asemenea, documentul **CN 101628332 A** prezintă o metodă de obținere a unui
aliaj din titan prin metoda topirii în cuptor cu creuzet rece, cu levitație magnetică, în vid, prin
9 faze de: preîncălzire a componentelor camerei, până la maxim 1000°C, după realizarea
vidului în creuzet și a materiei prime, între 500 și 1000°C; introducerea de argon în camera
11 de topire, mărirea puterii cuptorului pentru topire în levitație, menținerea unei supraîncălziri
cu 200...400°C peste punctul de topire, după topirea completă, vacuumarea camerei și tur-
13 narea gravitațională în formă a aliajului, cu menținerea atmosferei protectoare. Documentul
US 2009139617 A1 prezintă un aliaj Ti-Zr biocompatibil, cu minim 5% și maxim 25% Zr, și
15 maxim 1% aditivi de durificare și impurități, și un procedeu de producere a unui implant
chirurgical din acest aliaj prin forjare la peste 850°C, răcire rapidă și prelucrare la rece.

17 În privința funcționalizării suprafeței aliajelor binare Ti-Zr, sunt comercializate pe piață
implanturi din aliajul Roxolid cu suprafața funcționalizată „SLActive” (marcă înregistrată),
19 care se referă la biofuncționalizare mecanică (sablare), urmată de o funcționalizare chimică
în mediu controlat, conferind implanturilor o micro- și nano-rugozitate, precum și o bună
21 hidrofilicitate care contribuie la o mai rapidă osteointegrare.

Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui bioaliaj pe bază de titan, cu
23 proprietăți superioare mecanice, de biocompatibilitate și bioactivitate față de titanul comercial
pur (materialul metalic cel mai utilizat în prezent pentru implanturi dentare), și a unui produs
25 din acest aliaj cu suprafața funcționalizată, pentru asigurarea unei bune stabilități și bioacti-
vității în medii fiziologice, prin mijloace cu înaltă eficiență tehnologică.

27 Procedeu, conform invenției, de obținere a unui biomaterial pe bază de titan, rezolvă
această problemă tehnică prin faptul că respectivele cantități de materie primă utilizate
29 corespund obținerii aliajului Ti-20Zr, respectiv: 80% Ti și 20% Zr (procente de greutate), iar
după topire în levitație în cuptor cu creuzet rece, solidificarea și răcirea lingoului din aliaj
31 Ti-20Zr obținut, acesta este retopit prin reluarea ciclului de topire-solidificare, după răcire
fiind evacuat din cuptor. Procedeu de realizare a unui produs cu suprafața funcționalizată
33 din aliaj Ti-20Zr obținut prin procedeu conform invenției, este caracterizat de faptul că
suprafața funcționalizată a produsului este obținută printr-o metodă electrochimică și asigură
35 creșterea rezistenței la coroziune în fluide biologice și a bioactivității.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

37 - permite obținerea unui aliaj cu biocompatibilitate ridicată, superioară față de cea a
titanului comercial pur utilizat în prezent în implantologia dentară;

39 - permite obținerea unui aliaj cu rezistență mecanică superioară titanului comercial
pur;

41 - aliajul obținut are o structură compactă, fină, omogenă, atât din punct de vedere al
compoziției chimice, cât și al dimensiunii și formei grăunților, structură care avantajează
43 prelucrarea termo-mecanică;

45 - utilizarea metodei de topire în levitație în cuptor cu creuzet rece asigură realizarea
unui bioaliaj cu compoziție și structură omogenă și consum redus de energie;

47 - prin scăderea accentuată a vitezei de coroziune și de eliberare de ioni a aliajului
Ti-20Zr cu suprafața funcționalizată, acoperirea realizată acționează ca un strat-barieră
împotriva difuziei ionilor și asigură o toxicitate foarte redusă;

49 - în timp, nanostratul suprafeței funcționalizate a produsului din aliajul conform
invenției își îmbunătățește proprietățile protectoare prin îngroșarea sa.

RO 130251 B1

Invenția este prezentată pe larg în continuare în legătură și cu fig. 1...3, care reprezintă:	1
- fig. 1, fluxul tehnologic de obținere a aliajului Ti-20Zr prin procedeul conform invenției;	3
- fig. 2a, topografia și rugozitatea suprafeței funcționalizate a aliajului, determinată cu măsurători de microscopie de forțe atomice, AFM;	5
- fig. 2b, morfologia suprafeței funcționalizate a aliajului, determinată cu microscopie electronică de baleiaj, SEM;	7
- fig. 2c, rezultatul analizei compoziționale a nanostratului anodizat cu metoda spectrometriei de dispersie de energie de raze X, EDX;	9
- fig. 2d, rezultatul analizei prin micro-spectroscopie Raman prin bandă largă;	11
- fig. 2e, rezultatul analizei prin spectroscopia de transformată Fourier de infraroșu FT-IR;	13
- fig. 2f, rezultatul analizei suprafeței funcționalizate cu spectroscopia fotoelectronică de raze X, XPS;	15
- fig. 3A...E, analiza cu SEM (A...C), cu spectroscopie Raman (D) și de infraroșu FT-IR (E) a depunerilor de hidroxiapatită (3A, B, E) și de și brushită (3C, D) pe acoperirea suprafeței funcționalizate, după menținere în soluție Ringer neutră, alcalină și, respectiv, acidă.	17
Procedeul conform invenției prevede faze de obținere a unui aliaj ce conține titan și zirconiu, elemente cu biocompatibilitate ridicată, confirmată în literatură pe baza rezultatelor unor cercetări citologice asupra culturilor de celule, iar procedeul de obținere a unui produs cu suprafața funcționalizată din acest aliaj prevede un tratament electrochimic de funcționalizare a suprafeței, care permite obținerea unei pasivări mai bune în medii fiziologice, precum și bioactivitate. Acoperirea astfel rezultată este nanostructurată și este formată din dioxid de titan, TiO ₂ , tip rutil, cristalin, cu ioni de fosfor încorporați și are o rugozitate în domeniul submicronic și nanometric, favorabilă aderenței celulelor osoase. Acest nanostrat se prezintă sub formă de plachete care conferă protecție suplimentară substratului de aliaj Ti-20Zr, iar în porii săi se pot fixa și prolifera celulele osteoblaste, deci este bioactiv.	19
Aliajul obținut prin procedeul care face obiectul invenției conține titan și zirconiu într-o proporție aleasă astfel încât să îi asigure pe lângă o înaltă biocompatibilitate și rezistență mecanică adecvată pentru utilizarea în implantologia dentară, inclusiv pentru execuția implanturilor cu diametru mic (2,5...3,3 mm). Compoziția aliajului, în procente de greutate, este Ti: 80%; Zr: 20%.	21
Metoda de topire a amestecului de Ti și Zr, cu proporția specifică aliajului, este topirea în levitație în cuptor cu creuzet rece, în atmosferă inertă de argon, care asigură topirea completă a elementelor greu fuzibile din compoziție (Ti, Zr), omogenitatea chimică și structurală a aliajului, granulație fină a structurii solidificate, necontaminarea aliajului cu gaze sau alte impurități și posibilitatea turnării de lingouri în forma dorită.	23
Pentru funcționalizarea suprafeței unui produs obținut din aliajul Ti-20Zr rezultat prin procedeul conform invenției, s-a aplicat metoda anodizării galvanostatice în soluție de acid ortofosforic, H ₃ PO ₄ 1M, la o densitate de curent de 10 mA/cm ² , la temperatura camerei, timp de 45 min.	25
După imersie timp de 1500 h în soluție Ringer neutră (pH = 7,58) și alcalină (pH = 8,91) s-a depus hidroxiapatită (HA), Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH), iar în soluția Ringer acidă (pH = 3,36) s-a depus brushita, CaHPO ₄ , component principal al osului, respectiv, precursor care asigură și bioactivitate substratului de aliaj Ti-20Zr.	27

RO 130251 B1

1 Prezentarea în detaliu a unui mod de realizare a invenției revendicate:
2 Aliajul Ti-20Zr s-a elaborat într-un cuptor de topire în levitație cu creuzet rece, cu
3 următoarele caracteristici tehnice:

- 4 - puterea utilă maximă: 25 kW;
- 5 - temperatura maximă: peste 2000°C;
- 6 - volumul creuzetului de topire: 32 cm³.

7 Fluxul tehnologic de elaborare a aliajului cuprinde următoarele operații:

- 8 - pregătirea materiilor prime;
- 9 - dozarea prin cântărire a materiilor prime conform calculului de șarjă;
- 10 - încărcarea materiilor prime în creuzetul cuptorului;
- 11 - vidarea instalației și realizarea atmosferei inerte controlate (Ar) în incinta de topire;
- 12 - topirea;
- 13 - turnarea;
- 14 - răcirea și evacuarea lingoului solidificat din lingotieră;

15 Materiile prime utilizate la elaborarea aliajului au fost:

- 16 - titan metalic grad 4 cu compoziția conform ASTM F67;
- 17 - zirconiu metalic, de calitate nenucleară Zr3, cu compoziția conform UNS R60702.

18 În tabelul 1 este prezentată compoziția de calcul pentru o șarjă de 100 g:

Tabelul 1

Compoziția de calcul

Aliaj	Ti (g)	Zr (g)
TiZr	80,0	20,0

25 Materiile prime debitate la dimensiuni de la 2 mm³ până la 1 cm³, curățate în baie cu
26 ultrasunete și degresate cu solvenți organici volatili (exemplu: acetonă), se dozează conform
27 calculului de șarjă, se introduc în creuzet și se închide etanș instalația. Se vedează incinta de
28 lucru a cuptorului și se introduce argon pentru realizarea atmosferei controlate. Prin creș-
29 terea treptată a puterii cuptorului până la 23 kW, la o frecvență a câmpului magnetic de
30 215 kHz, se atinge o temperatură de circa 2000°C, suficientă pentru topirea aliajului și trece-
31 rea acestuia în stare de levitație, în care se menține timp de câteva secunde, pentru omo-
32 genizare. Se reduce brusc puterea cuptorului, aliajul se toarnă în lingotieră, se solidifică și
33 se răcește datorită apei din circuitul de răcire, în circa 15 min. Pentru creșterea gradului de
34 omogenizare chimică și structurală, aliajul se retopește în aceleași condiții, iar după solidi-
35 ficare, se evacuează din cuptor.

36 Compoziția rezultată pentru aliajul topit se determină prin analiză chimică.

37 Tabelul 2 prezintă o compoziție reprezentativă rezultată dintr-un număr mare de
38 experimentări:

Tabelul 2

Analiza chimică a aliajului turnat (în procente de greutate)

Elementul	%
Titan	rest
Zirconiu	20,14

RO 130251 B1

1 Timpul scurt de elaborare a aliajului prin procedeul de topire în levitație permite reali-
 zarea unui consum de energie redus comparativ cu alte procedee specifice pentru elabora-
 3 rea aliajelor din metale greu fuzibile (topire în vid în cuptor cu arc și electrod consumabil,
 topire sub flux de electroni).

5 În tabelul 3 sunt prezentate caracteristicile mecanice ale aliajului Ti-20Zr rezultat în
 comparație cu cele ale titanului pur, din care rezultă că atât alungirea la rupere (ϵ_r), limita
 7 maximă de rezistență (σ_{max}) și limita de curgere ($\sigma_{0,2}$) sunt superioare față de cele ale titanului
 pur iar modulul de elasticitate (E) are valoarea de 81,56 GPa, foarte apropiată de modulul
 9 dintelui uman, 83 GPa (M. Staines, W.H. Robinson, J.A.A. Hood, "Spherical indentation
 of tooth enamel", J. Mater. Sci., 16, 2551-2556, 1981).

Tabelul 3

Caracteristicile mecanice ale aliajului Ti-20Zr

Material	E (GPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_r (%)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)
CP Ti	105	344	20	170...244
Ti-20Zr	81,56	606,8	29,9	417,8

19 Funcționalizarea anodică galvanostatică s-a realizat cu ajutorul unei surse de curent
 de mare putere MATRIX (China) cu următoarele caracteristici tehnice:

- curent maxim de 3 A;
- potențial până la 160 V.

23 Celula electrochimică de sticlă este prevăzută cu intrări cu șlif pentru electrodul de
 lucru și electrodul auxiliar de platină. Conexiunile electrice s-au realizat cu cabluri electrice
 25 monofilare ecranate și conectori metalici.

27 Soluția în care s-a efectuat polarizarea electrochimică galvanostatică a fost soluția
 de acid ortofosforic (H_3PO_4) de concentrație 1M. Volumul soluției a fost dozat, asigurându-se
 10 ml de soluție pentru fiecare centimetru pătrat de suprafață metalică.

29 Parametrii optimi caracteristici tehnologiei de activare electrochimică a suprafeței
 bioaliajului prin metoda galvanostatică, care conduc la obținerea celui mai performant film
 au fost următorii:

- curent de polarizare electrochimică anodică galvanostatică: de 10 mA/cm²;
- timpul de polarizare electrochimică anodică galvanostatică: de 45 min;
- concentrația optimă a soluției de acid ortofosforic de 1M;
- temperatura optimă de lucru: de 23°C.

37 Fluxul tehnologic de funcționalizare electrochimică a suprafeței aliajului Ti-20Zr prin
 metoda polarizării anodice galvanostatice cuprinde următoarele operații:

- șlefuire avansată până la granulația 2000;
- control cu microscop optic pentru a nu exista nici un fel de defecte de suprafață;
- șlefuire cu granulație 600 pentru obținerea unei suprafețe rugoase;
- spălare în apă ultrapură și uscare pe hârtie de filtru, prin tamponare timp de 1 min,
 la temperatura ambiantă;
- degresare ultrasonică în acetonă de puritate specială pentru celule umane timp de
 15 min, la temperatura ambiantă;
- uscare pe hârtie de filtru, prin tamponare timp de 1 min, la temperatura ambiantă;
- spălare ultrasonică în apă ultrapură timp de 15 min la temperatura ambiantă;
- uscare pe hârtie de filtru, prin tamponare timp de 1 min la temperatura ambiantă;

RO 130251 B1

- 1 - pregătirea soluției de acid ortofosforic H_3PO_4 1M prin dozarea exactă a cantității de acid și de apă;
- 3 - se toarnă volumul de acid calculat în cantitatea de apă calculată;
- montare în celulă a electrodului de lucru și a contraelectrodului de platină;
- 5 - încărcarea soluției de H_3PO_4 1M în celula de lucru, asigurându-se 10 ml de fluid pentru fiecare cm^2 de suprafață;
- 7 - conectare la sursa de curent continuu cu caburi electrice prevăzute cu conectori metalici;
- 9 - polarizare electrochimică anodică galvanostatică la curent controlat de $10 mA/cm^2$, timp de 45 min, la temperatura ambiantă;
- 11 - spălare în apă ultrapură timp de 1 min la temperatura ambiantă;
- condiționare la umiditatea de 65% și temperatura de $23^\circ C$, timp de 24 h;
- 13 - controlul stratului format cu spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS) și/sau microscopie electronică de baleiaj (SEM).
- 15 Materii prime utilizate:
- pentru pregătirea suprafeței metalice s-au folosit următoarele materiale și substanțe:
- 17 - hârtie de șmirghel de granulații de la 300 la 2000 pentru îndepărtarea neregularităților, fisurilor și a tuturor defectelor existente inițial pe suprafață;
- 19 - microscop optic pentru controlul suprafeței până nu mai apare niciun fel de defect;
- 21 - hârtie de șmirghel de granulație 600 pentru a obține o suprafață rugoasă;
- apă bidistilată ultrapură pentru spălare;
- 23 - hârtie de filtru clasa 15 pentru uscare.
- pentru operațiile de degresare ultrasonică, s-a folosit acetonă de puritate specială pentru celule umane (catalog Sigma Aldrich) și apă ultrapură, asigurându-se câte 10 ml de fluid pentru fiecare centimetru pătrat de suprafață procesată;
- 25
- 27 - pentru operația de polarizare galvanostatică s-a folosit:
- acid ortofosforic de puritate specială pentru celule umane (catalog Sigma Aldrich) de concentrație 85% și apă ultrapură; acidul a fost riguros dozat prin calcularea și măsurarea cu precizie a volumului necesar pentru prepararea soluției; s-au asigurat câte 10 ml de soluție de acid pentru fiecare centimetru pătrat de suprafață procesată;
- 29
- 31
- 33 - contraelectrod (catod) de platină sub formă de plăcuță sau sită cu suprafața de aproximativ 1/10 din suprafața materialului ce trebuie acoperit.
- 35 Acoperirea obținută prin anodizare electrochimică galvanostatică în H_3PO_4 1M, la o densitate de curent de $10 mA/cm^2$, timp de 45 min, a fost analizată/caracterizată prin următoarele mijloace, după cum urmează:
- 37
- topografia și rugozitatea, cu măsurători de microscopie de forțe atomice, AFM (fig. 2a); dimensiunile topografice sunt în domeniul submicronic și nanometric, favorabil pentru adeziunea și proliferarea celulelor osoase;
- 39
- 41 - morfologia, cu microscopie electronică de baleiaj, SEM (fig. 2b), care a evidențiat că depunerea este sub formă de solzi și plachete cu diametre în domeniul submicronic și grosimi în domeniul nanometric, deci un film de anodizare foarte bun;
- 43
- analiza compozițională a nanostratului anodizat, cu metoda spectrometriei de dispersie de energie de raze X, EDX (fig. 2c), care a detectat că acest strat conține elementele componente ale aliajului, Ti și Zr, precum și O din oxizii formați pe suprafață și în plus P încorporat din soluția de anodizare;
- 47
- 49 - micro-spectroscopia Raman (fig. 2d) prin banda largă care apare la $600 cm^{-1}$, care a indicat existența dioxidului de titan TiO_2 de tip rutil format din mici nuclee cristaline;

RO 130251 B1

- spectroscopia de transformată Fourier de infraroșu, FT-IR (fig. 2e), care a determinat două benzi largi la 800 și 1100 cm^{-1} ce caracterizează legături Ti-O-P, specifice fosfo-titanatului, respectiv legături P-O-P de grup fosfat datorat ionilor P^{5+} încorporați în nanostratul de oxid;

- analiza de suprafață, cu spectroscopia fotoelectronică de raze X, XPS (fig. 2f), care a revelat atât prezența elementelor Ti, Zr, O cât și a elementului P.

Acoperirea obținută prin anodizare galvanostatică conține oxizii protectori TiO_2 și ZrO_2 , cât și ioni de P care au redus foarte mult curentul (i_{corr}) și viteza (V_{corr}) de coroziune, și cantitatea totală de ioni eliberați (Ion release - Tabel 4), deci au îmbunătățit foarte mult proprietățile protectoare și au redus toxicitatea substratului de aliaj Ti-20Zr; de asemenea, rezistența de polarizare (R_p) a crescut, adică acoperirea s-a îngroșat, s-a compactizat, îmbunătățindu-și foarte mult rezistența la coroziune;

Tabelul 4

Principali parametri de coroziune ai aliajului Ti-20Zr în soluții Ringer la 37 °C

Ti-20Zr	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{y}$)	Clasa de rezistență	Ion release (ng/cm^2)	R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)
Ringer pH = 3,36					
Turnat	0,516	4,835	FS	491,20	114
Anodizat	0,029	0,273	PS	27,74	951
Ringer pH = 7,58					
Turnat	0,060	0,565	PS	574,10	314
Anodizat	0,009	0,091	PS	9,25	2220
Ringer pH = 8,91					
Turnat	0,089	0,838	PS	851,91	287
Anodizat	0,018	0,169	PS	17,17	879

FS - Foarte Stabil; PS - Perfect Stabil

În timp, nanostratul depus electrochimic s-a îngroșat prin noi depuneri din soluțiile fiziologice simulate; în soluție Ringer neutră și alcalină s-a format hidroxiapatita, HA, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, identificată cu SEM (fig. 3A, respectiv 3B) prin morfologia specifică acestui compus, spectroscopie Raman (fig. 3D) curbele b și c evidențiind un singur maxim la $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ caracteristic HA cristalină și spectroscopie FT-IR (fig. 3E, curba b) unde apare banda specifică ionului OH^- la $\sim 665 \text{ cm}^{-1}$; în soluție Ringer acidă s-a depus brushita, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cu morfologie diferită de cea a HA (fig. 3C), spectru Raman (fig. 3D, curba a) cu maxime la $\sim 995 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ tipice pentru brushita și spectru FT-IR, unde apar benzile caracteristice ionilor PO_4^{3-} , CO_3^{2-} și nu apare ionul OH^- ce se găsește numai în HA;

- compușii HA și brushita reprezintă component, respectiv precursor al osului uman, deci acoperirea obținută conferă substratului de aliaj Ti-20Zr atât protecție, cât și bioactivitate.

Noul aliaj Ti-20Zr cu suprafața funcționalizată prin metodă electrochimică posedă atât caracteristici mecanice adecvate pentru implanturi dentare (tabelul 3), cât și rezistență înaltă la coroziune (tabelul 4), microstructură și porozitate (fig. 2) adecvate pentru aderarea și proliferarea celulelor osteoblaste și fibroblaste, (bioactivitate).

Toate aceste calități îl recomandă pentru execuția de implanturi dentare cu diametre și grosimi mici, șuruburi, mici implanturi pentru ancoraj ortodontic, zigomatice, etc.

RO 130251 B1

Revendicări

1

3

5

7

9

11

1. Procedeu de obținere a unui aliaj Ti-20Zr biocompatibil, realizat prin fazele de: dozare a cantităților de materie primă conform compoziției stabilite pentru aliaj; topire a acestora în cuptor cu creuzet rece, în levitație, prin introducerea lor în creuzet; vidare a incintei de topire și realizarea atmosferei de argon din incintă; creștere a puterii cuptorului și topirea aliajului în levitație magnetică, la circa 2000°C; turnare gravitațională în lingotieră și răcirea lingoului obținut în cuptor, timp de circa 15 min, **caracterizat prin aceea că** respectivele cantități de materie primă utilizate corespund obținerii aliajului Ti-20Zr, respectiv: 80%Ti și 20%Zr, iar după solidificarea și răcirea lingoului din aliaj Ti-20Zr obținut, acesta este retopit prin reluarea ciclului de topire-solidificare, după răcire fiind evacuat din cuptor.

13

15

17

2. Procedeu de realizare a unui produs cu suprafața funcționalizată din aliaj Ti-20Zr obținut prin procedeul conform revendicării 1, care cuprinde fazele de prelucrare mecanică la rece, șlefuire, spălare și degresare ultrasonică, **caracterizat prin aceea că** funcționalizarea suprafeței este realizată prin anodizare electrochimică galvanostatică la o densitate de curent de 10 mA/cm², în soluție de acid ortofosforic 1M, timp de 45 min, la temperatura camerei.

(51) Int.Cl.

C22C 14/00 (2006.01);

C25D 11/08 (2006.01);

A61C 8/00 (2006.01)

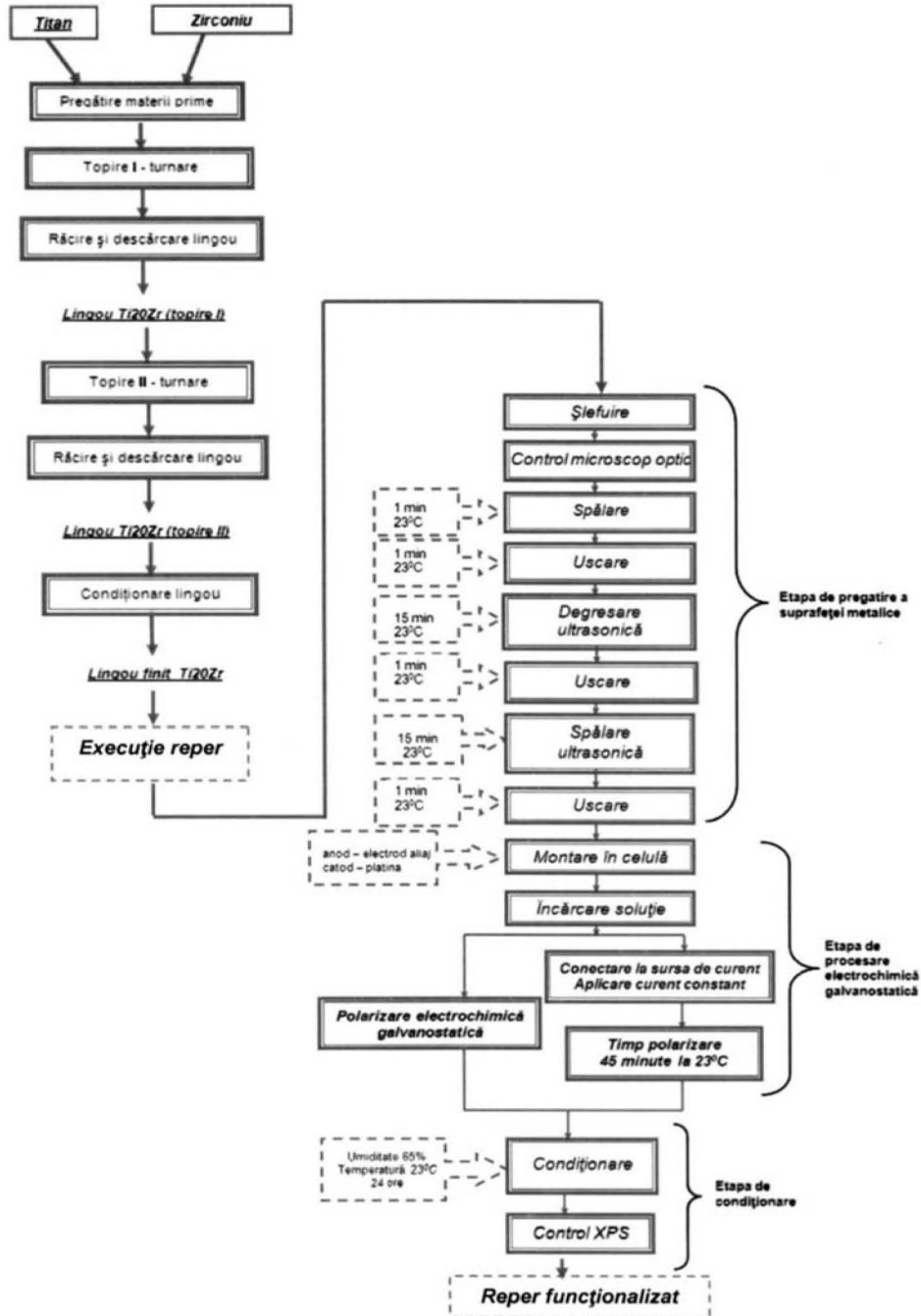


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C22C 14/00 (2006.01),

C25D 11/08 (2006.01),

A61C 8/00 (2006.01)

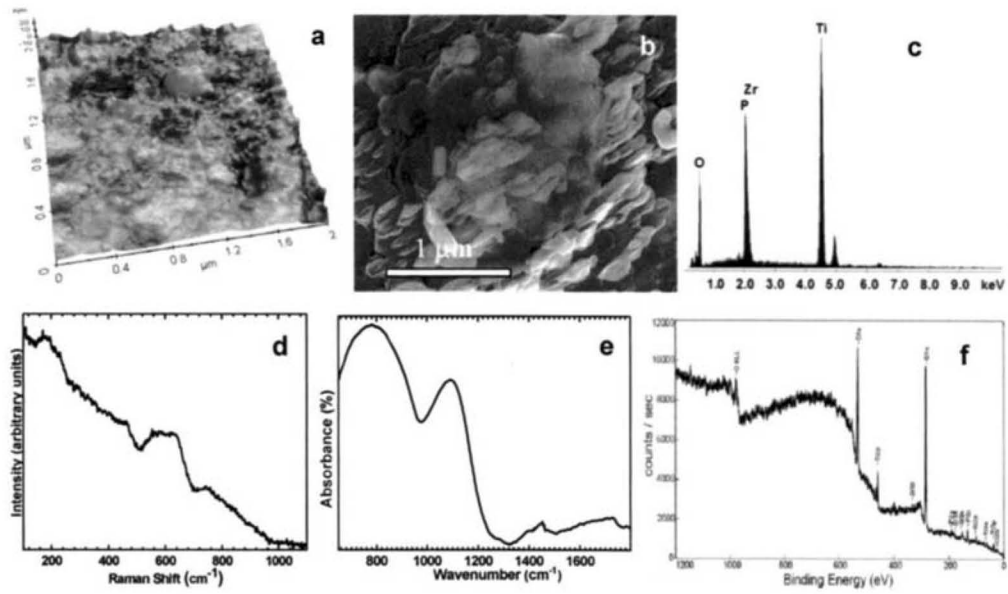


Fig. 2

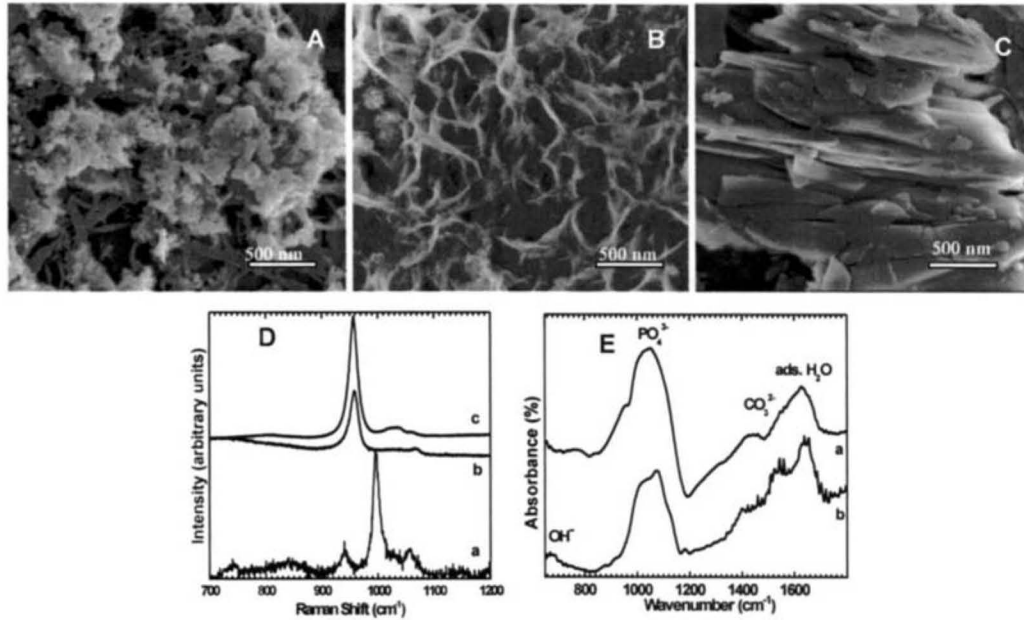


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 118/2020