



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00420**

(22) Data de depozit: **19/06/2015**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2016 BOPI nr. **12/2016**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI,**
*BD.PROF.D.MANGERON NR.67, IAȘI, IS,
RO*

(72) Inventatori:
• **MARECI DANIEL,** *STR. VASILE LUPU
NR. 70-74, BL. P3, TR. 1, ET. 7, AP. 31,
IAȘI, IS, RO;*

• **CHELARIU ROMEU,** *STR. CETĂȚUIA
NR. 5, BL. 787, SC. C, ET. 3, AP. 14, IAȘI,
IS, RO;*
• **SUTIMAN DANIEL-MIRCEA,**
*STR. LOTRULUI NR.13, BL.B 28, ET.1,
AP.3, IAȘI, IS, RO;*
• **MUNTEANU CORNELIU,** *SAT PĂUN
STR. COLINA PĂUNULUI NR. 57,
COMUNA BÎRNOVA, IS, RO;*
• **CĂILEAN LAURENȚIU-ADRIAN,**
*BD. NICOLAE IORGĂ NR. 34, BL. T5, SC. A,
ET. 8, AP. 3, IAȘI, IS, RO*

(54) **ALIAJE BIOCOMPATIBILE PE BAZĂ DE ZIRCONIU CU
ADAOS CONTROLAT DE TITAN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la trei aliaje biocompatibile, pe bază de zirconiu cu adaos controlat de titan, utilizate la realizarea implanturilor structurale ortopedice și dentare, temporare sau permanente, atât în medicina umană, cât și în medicina veterinară. Aliajele conform invenției

au următoarea compoziție chimică, exprimată în procente în greutate:

- 95% Zr, 5% Ti;
- 75% Zr, 25% Ti și
- 55% Zr, 45% Ti.

Revendicări: 2

Figuri: 1



DESCRIEREA INVENȚIEI

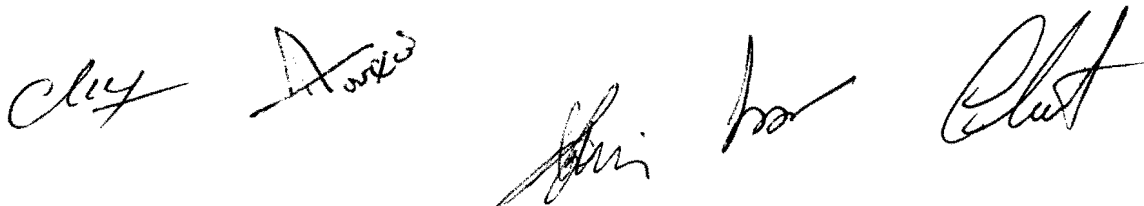
ALIAJE BIOCOMPATIBILE PE BAZĂ DE ZIRCONIU CU ADAOS CONTROLAT DE TITAN

Domeniul de aplicare a invenției. Invenția se referă la trei aliaje biocompatibile cu baza zirconiu destinate fabricării de produse implantabile temporare sau permanente utilizate în medicina umană și medicina veterinară. Aliajele sunt caracterizate prin compoziții chimice originale și proprietăți adecvate domeniului de aplicare a invenției. Aliajele pot fi utilizate, de exemplu, fie la fabricarea de șuruburi, plăcuțe de fixare etc., utilizate pentru fixarea temporară a fracturilor țesuturilor osoase (produse implantabile temporare, implanturi pentru osteosinteză), fie la fabricarea unor componente ale protezelor de articulație, implanturi dentare, produse de fixare permanentă a fracturilor țesuturilor etc. (produse implantabile permanente, artroplastie, implantologie dentară, ortopedie).

Stadiul actual al tehnicii în domeniul obiectului invenției. Atât medicina umană cât și medicina veterinară utilizează pentru tratarea unor afecțiuni dispozitive implantabile fabricate din materiale sau structuri materiale sintetizate pe cale fie naturală fie artificială. Materialele artificiale sunt anorganice (metalice, ceramice) și organice (polimeri), fiecare clasă fiind dedicată unor aplicații medicale specifice. Astfel, materialele metalice sunt utilizate cu precădere pentru dispozitive implantabile pentru înlocuirea permanentă sau susținerea temporară sau permanentă a țesuturilor osoase, țesuturi cu pronunțat rol structural și de transmitere a mișcării, sau dispozitive implantabile destinate sistemului cardiovascular (stenturi, valve cardiace, stimuloare cardiace).

În prezent, sunt utilizate următoarele clase de aliaje standardizate pentru fabricarea de dispozitive implantabile cu rol structural și de transmitere a mișcării: 1) oțel inoxidabil (ISO 5832-1, ISO 5832-9); 2) aliaje CoCrMo (ISO 5832-4, 5832-6, 5832-7, 5832-8, 5832-12) și CoCrW Ni (ISO 5832-5); 3) titanul nealiat (ISO 5832-2) și aliaje de titan (ISO 5832-3, 5832-11, 5832-14). Pe lângă aceste materiale metalice standardizate, există un număr relativ mare de aliaje de titan investigate științific (*Geetha ș.a., 2009, Li ș.a., 2014*), propuse pentru brevetare (RO127102 A2, RO128388 A2, RO129303 A2, WO1998043550 A1) sau brevetate (WO2009145406 A1, US5169597 A, US8512486 B2, US8568540 B2) din perspectiva domeniului de aplicare a invenției. Aliajele de titan sunt de tip alpha+beta, metastabile beta sau beta, fiind caracterizate prin compoziții chimice formate din elemente netoxice (Ta, Nb, Mo, Zr etc.), modul de elasticitate cât mai apropiat de cel al structurii osoase, rezistență mecanică și rezistență la oboseală adecvate, rezistență la coroziune *in vitro* și *in vivo*, biocompatibilitate. Principalul dezavantaj al aliajelor de titan cu utilizare medicală este uzura ridicată a suprafețelor de contact aflate în mișcare relativă, dezavantaj eliminat în prezent prin acoperiri ceramice ale componentelor metalice din aliaje de titan sau fabricarea componentelor supuse uzurii prin frecare ale dispozitivelor medicale din materiale ceramice, de exemplu oxidul de zirconiu (zirconia) (*Geetha ș.a., 2009*). Dintre sistemele de aliaje ale titanului investigate în scopul utilizării medicale un loc aparte îl ocupă sistemul binar Ti-Zr (*Ikarashi Y. ș.a., 2005, Grandin H.M. ș.a., 2012, US 8168012 B2*), sistemul ternar Ti-Nb-Zr (*Song X.P. ș.a., 2012*) și sistemele cuaternare Ti-Nb-Zr-Ta (*Samoil S. ș.a., 2008, Nag S. ș.a., 2009*) și Ti-Nb-Mo-Zr (*Golosova O.A. ș.a., 2011*).

Succesul pe termen lung al dispozitivelor implantabile pentru aplicații ortopedice permanente este dependent de capacitatea suprafețelor implantului de sunt în contact cu țesutul osos de a favoriza procesul de *osteointegrare* (*Geetha ș.a., 2009*). Spre deosebire de acestea, în cazul dispozitivelor implantabile pentru aplicații ortopedice temporare, întrucât după o anumită perioadă de timp acestea trebuie extrase din țesutul osos, este de dorit ca acest proces de



osteointegrare să fie inhibat sau inexistent pentru a favoriza extragerea implantului. Titanul, datorită oxidului superficial și interacțiunii chimice a acestuia cu fluidele organismului uman are capacitatea de a favoriza procesul de osteointegrare (Kobayashi E. ș.a., 2007, Geetha ș.a., 2009). Zirconiu, spre deosebire de titan, favorizează încetinirea sau inhibarea procesului de osteointegrare (Kobayashi E. ș.a., 2007, Zhao X. ș.a., 2011). Din considerentele arătate rezultă unul din avantajele sistemului de aliaje Ti-Zr, care poate asigura aliaje cu compoziții chimice proiectate așa încât materialul rezultat să poată fi utilizat la fabricarea unor dispozitive implantabile cu durată de utilizare diferită. Titanul și zirconiu sunt metale cu structuri cristaline similare, iar sistemul binar Zr-Ti este caracterizat printr-o diagramă de fază izomorfă cu o serie continuă de soluții solide (Lo Y.C. ș.a., 2008, Zhao X. ș.a., 2011). Susceptibilitatea magnetică a zirconiu este mai mică decât cea a titanului, așa încât aliajele din sistemul Ti-Zr cu un conținut adecvat de zirconiu au avantajul de a îmbunătăți imaginile obținute prin rezonanță magnetică, metodă de investigație extrem de utilă în examinarea post-operatorie a pacienților cu dispozitive implantabile (Suyalatu ș.a., 2010, Suyalatu ș.a., 2011).

Până în prezent au fost studiate câteva aliaje binare (Oliviera N.T.C. ș.a., 2005, Nomura N. ș.a., 2009, Hsu H.C. ș.a., 2009, Suyalatu ș.a., 2010) respectiv ternare (Nie L. ș.a., 2014, Nie L., 2014) cu baza zirconiu destinate fabricării de dispozitive structurale implantabile. De asemenea, au fost solicitate două brevete de invenție, unul pentru un aliaj Zr-Nb-(Sn,Al) (WO2014034574 A1), iar al doilea pentru un aliaj superelastice Zr-Ti-Nb-(Sn,Al). Autorii acestor două cereri de brevete de invenție consideră că aliajele cu compozițiile chimice revendicate asigură un modul de elasticitate scăzut (50-70 GPa respectiv 38-49 GPa), o susceptibilitate magnetică redusă, rezistență la coroziune adecvată, biocompatibilitate. Un număr de cereri de brevete de invenție au în vedere metode de oxidare superficială a aliajelor de zirconiu (EP1789602 A2, EP1670397 A1, EP1409760 A1), iar câteva brevete de invenție se referă la componente implantabile din zirconiu cu suprafață oxidată (EP1030696 B1), dispozitive protetice din zirconiu și aliaje de zirconiu cu suprafețe oxidate (EP1395299 B1, EP1670397 B1), metodă de oxidare superficială a aliajelor de zirconiu (EP 1409760 A1). Oxidarea superficială a zirconiu și aliajelor de zirconiu are scopul de a îmbunătăți comportarea la uzare prin frecare. Oxidarea superficială a fost aplicată aliajului Zr-2.5 Nb (procente masice) obținându-se creșteri evidente ale rezistenței la uzare a suprafețelor componentelor protezelor de articulație cu suprafețe de contact în mișcare relativă.

Prezentarea scopului invenției. Scopul invenției este de a îmbunătăți proprietățile aliajelor de zirconiu utilizate la fabricarea de dispozitive implantabile temporare sau permanente prin alegerea unor compoziții chimice adecvate din sistemul binar de aliaje Zr-Ti. Un obiectiv al invenției este de a proiecta aliaje de zirconiu cu proprietăți specifice domeniului de utilizare, proprietăți ce sunt controlabile prin adaosul de titan, un alt obiectiv este de a asigura aliaje de zirconiu ce pot fi oxidate superficial în scopul creșterii rezistenței la uzură, iar un alt obiectiv este de a obține post operatoriu prin rezonanță magnetică imagini de calitate îmbunătățită ale dispozitivelor implantabile.

Expunerea invenției. Problema pe care o rezolvă invenția este de sintetiza prin metode cunoscute aliaje din sistemul binar Zr-Ti dedicate domeniului medical, care prin conținutul diferit de titan din compoziția chimică să corespundă unui anumit tip de aplicație medicală cu funcție structurală.

Zirconiu este un metal tranzițional din grupa a IVB, număr atomic 40, masă atomică 91.224 și densitate de 6,52 g/cm³. Zirconiu are o transformare alotropică la temperatura de 863 °C, când faza stabilă la temperatură joasă ce are o structură cristalină hexagonal compactă (faza alfa) se transformă în faza stabilă la temperatură ridicată ce are o structură cristalină cub cu volum centrat (faza beta) (Schnell I. ș.a., 2006). Zirconiu are un modul de elasticitate longitudinal cu o valoare moderată (88 GPa) ceea ce poate constitui un avantaj pentru aplicațiile structurale din

domeniul medical. Zirconiu are o rezistență la coroziune apreciabilă în soluții alcaline, acide etc. (Lide D. R., ed., 2007–2008), rezistență datorată stratului superficial de dioxid de zirconiu format în mod spontan în aer.), dar se dizolvă în acid clorhidric și acid sulfuric, mai ales în prezența fluorului (Considine G.D., ed., 2005). Zirconiu este non-feromagnetic (paramagnetic) ceea ce permite ca pacienții cu implanturi din materiale pe bază de zirconiu să poată fi examinați post-operator prin rezonanță magnetică. Imaginile obținute prin rezonanță magnetică, în cazul materialelor pe bază de zirconiu, au o calitate mai bună în raport cu imaginile obținute în cazul materialelor pe bază de titan, datorită susceptibilității mai mici a zirconiuului ($1,3 \times 10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) în raport cu cea a titanului ($3,2 \times 10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (Nomura N. ș.a, 2009). Dioxidul de zirconiu, cunoscut sub denumirea de zirconia este utilizat ca material în diverse aplicații medicale structurale, fiind caracterizat printre altele de rezistență ridicată la uzură prin frecare.

Titanul este un metal tranzițional din grupa IVB, număr atomic 22 și masa atomică 47.867 și densitate de $4,506 \text{ g/cm}^3$, fiind inclus în categoria metalelor ușoare. Titanul are două forme alotropice, alfa titan ce are o structură hexagonal compactă, stabilă la temperaturi mai mici decât temperatura de tranziție de $882 \text{ }^\circ\text{C}$, și beta titan ce are o structură cub cu volum centrat, stabilă la temperaturi peste temperatura transformării alotropice. Datorită valorii mari a raportului rezistență mecanică/densitate este adecvat aplicațiilor structurale, iar valoarea moderată a modului de elasticitate longitudinal (cca 116 GPa) constituie un avantaj pentru aplicațiile din domeniul medical ortopedic. Titanul se oxidează în mod spontan în aer, pe suprafața sa formându-se un strat compact și aderent de dioxid de titan cu o grosime de câțiva nanometri. Acest strat de oxid îi asigură titanului o excelentă rezistență la coroziune în medii electrolitice cum ar fi soluțiile diluate de acid sulfuric sau clorhidric, apa de mare, soluții clorice și majoritatea acizilor organici (Lide D. R., ed., 2005). În schimb rezistența sa la coroziune scade în soluțiile concentrate de acizi (Casillas N. ș.a., 1994). În contact cu fluidele organismului uman, are loc un proces de creștere a grosimii stratului de oxid, formarea superficială a unui hidroxid și încorporarea unor atomi de Ca și P care contribuie la osteointegrarea implanturilor de titan în țesutul osos. Îmbunătățirea proprietăților mecanice, a rezistenței la coroziune și a biocompatibilității este posibilă prin alierea cu elementele cunoscute ca fiind netoxice cum ar fi Nb, Zr, Ta, Mo, Sn, ce au ca efect stabilizarea fazei beta a titanului la temperatura camerei, precum și cu elemente ca Fe, Cr, Mn cu rol de durificare prin formarea de faze secundare. Deoarece titanul este non-feromagnetic (paramagnetic), pacienții cu implanturi din titan și aliaje de titan pot fi examinați post-operator prin rezonanță magnetică. Din perspectiva utilizării ca materiale pentru componente ce au suprafețe în contact și mișcare relativă, titanul și aliajele sale au o rezistență redusă la uzare, în special prin frecare.

Întrucât stările structurale și domeniile de temperatură în care sunt stabile cele două forme alotropice sunt similare, aliajele din sistemul binar Zr-Ti (procente de masă cuprinse în intervalul (0-50) pentru titan) sunt caracterizate din punct de vedere structural printr-o serie continuă de soluții solide și o transformare de fază a cărei temperatură variază de la $863 \text{ }^\circ\text{C}$ (0,0 % at. Ti sau 0,0 % mas. Ti) până la $605 \text{ }^\circ\text{C}$ (50,0 % at. Ti sau 34,4 % mas. Ti) (Okamoto H., 1995). Întrucât ambele metale se oxidează spontan în aer, este de așteptat ca și în cazul aliajelor din sistemul Zr-Ti să existe în mod spontan un strat de oxid superficial. Atât comportarea la coroziune cât și procesul de osteointegrare ulterior implantării în țesutul osos depind, pe lângă alți factori, de modificările fizico-chimice ale oxidului superficial. În urma contactului cu fluidele biologice, la suprafața dispozitivelor implantabile, atât *in vivo* cât și *in vitro*, au loc o succesiune de procese fizico-chimice care determină modificări dimensionale, structurale și compoziționale ale straturilor superficiale.

În acest context, după imersarea în fluide biologice a unor epruvete din aliajele Ti-Zr ce au compozițiile chimice, Ti de puritate tehnică, Ti-25 % mas. Zr, Ti-50 % mas. Zr, Ti- 60 % mas. Zr

Cleef *Alor* *Alor* *Alor* *Alor*

și Ti- 74 % mas. Zr, Zr de puritate tehnică, s-au observat următoarele: 1) raportul dintre Ti și Zr în stratul de oxid este similar cu cel din materialul de bază, 2) în cazul Ti și aliajului Ti-25% mas. Zr în stratul de oxid au fost încorporați ioni de Ca și P, pentru celelalte materiale cantitatea de Ca încorporat descrescând odată cu creșterea conținutului de zirconiu, 3) grosimea stratului de oxid a crescut odată cu creșterea conținutului de Zr, 4) starea chimică a Zr a fost mai stabilă decât cea a Ti în cazul stratului de oxid (*Hanawa T. ș.a.*, 1992, *Hanawa T. ș.a.*, 2002).

În urma efectuării unor teste de coroziune electrochimică în medii biologice simulate s-au observat următoarele: 1) stratul de oxid este format dintr-un amestec de TiO_2 și ZrO_2 , 2) susceptibilitatea la coroziune localizată scade odată cu creșterea conținutului de Ti, 3) oxidarea termică crește rezistența la coroziune a tuturor aliajelor investigate, 4) toate aliajele investigate în condiții fiziologic normale de pH și temperatură au o rezistență la coroziune adecvată (*Chelariu R. ș.a.*, 2012, *Bolat G. ș.a.*, 2013, *Bolat G. ș.a.*, 2013, *Mareci D.*, 2013, *Mareci D.*, 2013).

În urma celor descrise, sunt propuse trei aliaje din sistemul Zr-Ti pentru fabricarea unor dispozitive implantabile structurale ce au compoziții chimice originale. Noutatea în ce privește compozițiile chimice propuse, care fac obiectul brevetului de invenție, constă în conținutul de Ti, în procente de masă, din aliajele Zr-Ti, și anume: aliaj 1) 5 % mas. Ti, 95 % mas. Zr; aliaj 2) 25 % mas. Ti, 75 % Zr; 3) 45 % mas. Ti, 55 % mas. Zr.

Avantajele rezultate din aplicarea invenției. Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Obținerea a trei aliaje biocompatibile, ca urmare a compozițiilor chimice formate din elemente cunoscute ca fiind biocompatibile
- Obținerea unor aliaje cu aplicații medicale structurale dedicate prin controlul conținutului de titan.
- Obținerea unor aliaje cu compoziții chimice ce permit creșterea performanțelor de utilizare prin tratamente termochimice de suprafață.

Prezentarea schemei din figură. Procedul de sinteză a aliajelor propuse pentru brevetare, este acela de topire – retopire a metalelor în cuptor de topire cu flux de electroni în vid, procedeu ce asigură obținerea unui aliaj cu compoziție strict controlată. Topirea în vid înaintat, exclude impurificarea aliajelor cu gaze, metalele care intră în compoziția aliajelor, zirconiu și titanul fiind foarte reactive la temperatura la care are loc topirea. Cererea de brevet de invenție conține o schema cu etapele procedurii de sinteză a aliajelor pe bază de zirconiu cu conținut de titan, prezentată în Figura 1.

În continuare sunt aduse unele precizări privind procedul de obținere a aliajelor care fac obiectul acestei documentații.

Analizând proprietățile fizice și chimice ale elementelor care compun aliajele, Zr și Ti, interacțiunea dintre ele și interacțiunea lor cu gazele din atmosfera, au fost evidențiate următoarele:

- zirconiu, titanul, sunt metale foarte reactive, gazele – oxigenul, hidrogenul, azotul, reacționând cu ele și influențând caracteristicile mecanice, atât ca impurități cit și ca elemente de microaliere sau aliere;
- zirconiu și titanul au temperaturi de topire relativ apropiate, fiind total miscibile pe întreg intervalul de concentrații, după solidificare formând soluții solide.

Prezentarea în detaliu a unui mod de realizare a invenției revendicate. În continuare se descrie un mod de realizare a invenției.

Echipamentul de lucru. Elaborarea aliajelor cu baza de zirconiu, s-a realizat într-un cuptor de topire în vid cu flux de electroni având următoarele caracteristici tehnice. Cuptorul multi-camera cu flux de electroni EMO 80, a fost construit în 1987, de către Uzinele electrotehnice pentru construcții de locomotive „Hans Beimler” din Hennigsdorf, RDG. Cuptorul EMO 80, este un cuptor de topire, aliere și turnare în vid. Este echipat cu un tun cu electroni cu o putere de 80 de

acuz *Arar* *Stur* *hr* *Clut*

kW, cu construcție multi-camara, fapt ce determina și denumirea cuptorului. Principiul multicameral aplicat permite desfășurarea procesului de topire în domeniul de presiune de 10^{-2} torr (1,33 Pa). În general, vidul de topire se situează la 10^{-4} – 10^{-5} tori ($1,33 \cdot 10^{-2}$ până la $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa).

Datorită aplicării principiului de construcție din subansamble tipizate, instalația poate răspunde unor exigențe multiple, fiind indicată în special pentru utilizarea în laborator.

Cuptorul multicameral cu fascicul de electroni EMO 80 este format din :

- tunul de electroni;
- recipient (camera de vid sau de topire);
- suport;
- platforma de lucru;
- instalație de vid pentru recipient;
- instalație de vid pentru tunul cu electroni;
- sistemul de control pentru apa de răcire;
- instalația de șarjare, două stânga dreapta, și sistem de șarjare material granulat;
- instalația de extragere a lingoului;
- vizor 80*30;
- sisteme de reglare, măsură și control ai parametrilor de funcționare.

Parametrii de funcționare principali

- tensiunea de legătură 3x380 V 10% TN-S, rețea 50 Hz +/- 1Hz;
- putere instalată 135 kW;
- putere nominală 80 kW;
- domeniul de reglare al puterii tunului fasciculului de electroni 5 – 80 kW reglare continuă;
- tensiunea de accelerare 30 kV c.c., reglare continuă;
- curent fascicul 2,67 A;
- tensiunea de comandă 220 V, 50 Hz;
- tensiune auxiliară 20 V, 50 Hz.

Caracteristicile materialului introdus la topire

- lungime electrozi max. 1000 mm.;
- lungime rest electrod (partea de prindere) aprox. 100 mm.;
- secțiune max. Φ 100 mm., sau poligon circumscris;
- viteza de avans I 0,85 – 10 mm./min., II 8,5 – 100 mm/min;

Caracteristicile materialului topit

- lungimea lingoului max. 800 mm;
- secțiunea lingoului Φ 25 – 150 mm;
- viteza de extragere lingou I 0,85 – 10 mm/min, II 8,5 – 100 mm/min.

Caracteristicile de vid

- vid de topire 1 Pa – $5 \cdot 10^{-3}$ Pa ($8 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ Torr), în funcție de viteza de topire și conținutul de gaze din materialul supus topirii;

- capacitatea de aspirație a pompelor de vid înalt

1. recipient (camera de topire) 8000 l/s
2. tun cu electroni 2*1000 l/s
3. rata de scurgere recipient $1,3 \cdot 10^{-1}$ Pa*l/s
4. camera de generare a fascicolului $8 \cdot 10^{-2}$ Pa*l/s.

Fluxul tehnologic. Fluxul tehnologic de elaborare a aliajelor Zr-Ti, în cuptor de topire în vid, cu flux de electroni, prezentat în Figura1, cuprinde următoarele operații:

19-06-2015

Pregătirea materiilor prime

Descrierea materiilor prime. La elaborarea aliajelor Zr 5Ti, Zr 25Ti, Zr 45Ti s-au folosit următoarele materii prime:

1. sârmă de titan, cu diametrul de 3.25 mm.;
2. zirconiu metalic, deșeuri tablă;
3. Compozițiile chimice ale materiilor prime sunt:

Materie prima	Compoziția chimică, (% , greutate)						
	Ti	Zr	Fe	C	N ₂	O ₂	Cr
Sârma de Ti	99,72	-	0,050	0,08	0,03	0,180	-
Tablă de Zr	-	99,60	0,138	0,01	0,03	0,042	0,103

4. Caracteristicile fizice ale elementelor de aliere:

Metalul	T topire (°C)	T fierbere (°C)	Densitate (g/cm ³)	Masa atomică
Zirconiu	1852	3580	6.49	91,224
Titan	1668	3260	4.51	47,867

Pregătirea materiilor prime a avut ca obiectiv mărunțirea zirconului și titanului (s-au debitat fâșii din tabla de zirconiu cu dimensiunile 0,5 x 20 x 40-50 mm, sârma de titan a fost debitată în segmente de 700 mm).

Materialele astfel mărunțite au fost degresate cu un solvent organic (acetona), și apoi decapate cu un amestec de soluție de acid sulfuric (25 g/l) și acid fluorhidric (5 g/l). Mărunțirea s-a făcut manual, folosind dalta, ciocanul și o foarfecă de tăiat tablă.

Decaparea a fost urmată de o spălare cu apă și uscare în etuvă la 120 °C.

Dozarea componentelor s-a făcut folosind o balanță piezoelectrică 0-6 kg. La dozarea componentelor s-a ținut cont de pierderile prin vaporizare, și de faptul că se efectuează două topiri.

După cântărire, materialele debitate au fost legate în fascicule, cu dimensiunile 50x40x700 mm³.

Compozițiile după care s-au făcut cântăririle:

Aliaje ZrTi	5% Ti		25 % Ti		45 % Ti	
	20 %		15 %		10 %	
Exces Ti	(g)	%	(g)	%	(g)	%
Titan	6,000	5,930	28,750	27,680	49,500	47,340
Zirconiu	95,000	93,870	75,000	72,210	55,000	52,600
Altele	0,199	0,200	0,120	0,110	0,060	0,050
Total	101,199	100,000	103,87	100,000	104,560	100,000

Au fost realizate trei fascicule :

Aliaj	Zr 5Ti	Zr 25Ti	Zr 45Ti	Total (g)
Ti	180	862.5	1485	2527.5
Zr	2850	2250	1650	6750
Greutate fascicul (g)	3030	3112,5	3135	9277,5

Topirea s-a realizat în creuzet cu diametrul de 60 mm.

După răcirea lingoului în vid, acesta este supus unei operații de debitare a amorsei (piesa de legătură dintre dispozitivul de extragere a lingoului și lingou), și de strunjire pe generatoare

Claf

Aliaj

Mr Claf

19-06-2015

pentru îndepărtarea stratului superficial care acumulează în general impurități. Lingoul astfel pregătit a fost debitat pe o generatoare, cele două jumătăți fiind apoi sudate cap la cap formând o bară care a fost alimentată în cuptor în vederea retopirii (topirea II a).

Fiecare fascicul a fost supus primei topiri rezultând trei lingouri care au fost prelucrate ca mai sus, după retopire rezultând trei lingouri finale. Acestea au fost debitate pentru îndepărtarea amorselor și au fost strunjite pentru finisare, cu această ocazie fiind prelevate și probele pentru caracterizarea chimică.

Compozițiile chimice reale ale celor trei aliaje sunt prezentate în tabelul de mai jos. Din tabelul de mai jos se poate desprinde faptul că pierderile de titan au fost mai mari decât cele estimate.

Aliaj	Compoziția chimică (% masa)				
	Zr	Ti	Fe	Cr	Altele
Zr 5Ti	97,766	4,230	0,199	0,039	0,400
Zr 25Ti	77,230	22,120	0,198	0,052	0,400
Zr 45Ti	57,270	42,150	0,140	0,040	0,400

De asemenea, faptul că s-a folosit pentru sinteza aliajelor materiale recirculabile, anumite impurități au valori semnificative, aceste impurități fiind aduse în mod preponderent de către zirconiul folosit.

Cle7
Aron

Stefan

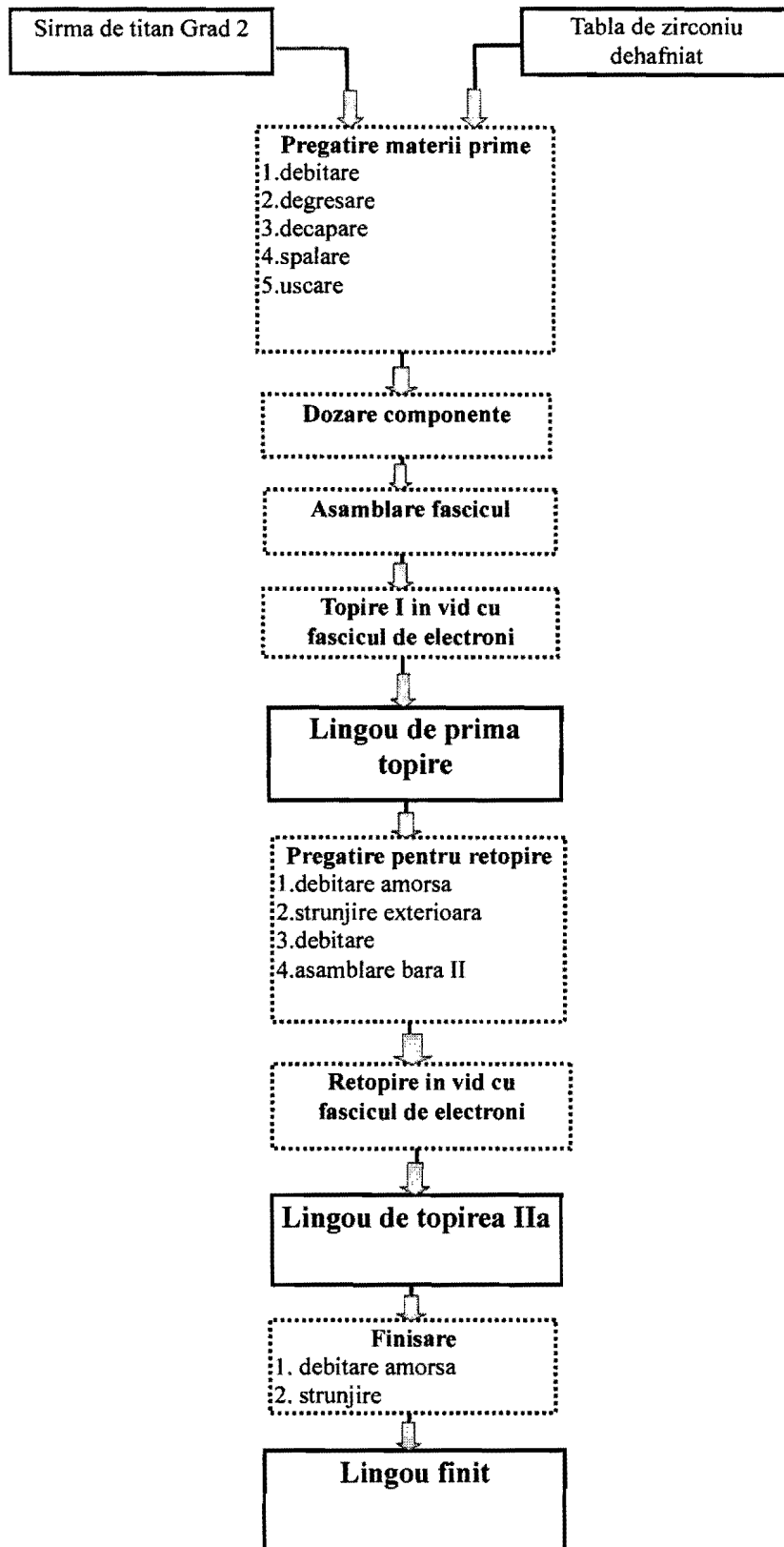
Mr. Cle7

19-06-2015

REVENDICĂRI

1. Aliaje biocompatibile pe bază de zirconiu **caracterizate prin aceea că** au compoziții chimice originale (exprimate în procente de masă): 1) 95 % Zr - 5 % Ti; 2) 75 % Zr - 25 % Ti; 3) 55 % Zr - 45 % Ti. Aliajele sunt destinate pentru fabricarea unor dispozitive medicale implantabile cu aplicații structurale ortopedice și dentare atât în medicina umană cât și în medicina veterinară.
2. Aliaje biocompatibile pe bază de zirconiu (95 % Zr-5 % Ti, 75 % Zr-25 % Ti, 55 % Zr- 45 % Ti, procente de masă) **caracterizate prin aceea că** au un conținut controlat de titan și sunt formate în totalitate din metale cunoscute ca fiind biocompatibile.

Cluj *Aliaje* *Stăru* *Mr Cluj*



06/7 *Acas* *John* *Mr. Clat*