



(11) RO 134804 A0

(51) Int.Cl.

A61C 8/00 (2006.01).

B33Y 10/00 (2015.01),

B33Y 30/00 (2015.01)

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00214

(22) Data de depozit: 22/04/2020

(41) Data publicării cererii:  
30/03/2021 BOPI nr. 3/2021

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI  
RADIAȚIEI - INFPLR, STR. ATOMIȘTILOA  
NR.409, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatorii:  
• CHIOIBASU GEORGIANA - DIANA,  
STR.CIRESAR, NR. 12, SC.A, ET.2, AP.20,  
BRAGADIRU, IF, RO;

• MIHAI SABIN - ANDREI, STR.MORII,  
NR.46 LUMINA, CONSTANȚA, CT, RO;  
• DUTA LIVIU - MARIAN, STR. STRAJA,  
NR.4, BL.31, SC.1, AP.4, SECTOR 4,  
BUCHURESTI, B, RO;  
• POPESCU ANDREI, STR. FIZICENILOA  
NR.10, BL.M6, ET.3, AP.11, MĂGURELE, IF,  
RO

Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin.  
(20) din HG nr. 547/2008

### (54) TEHNOLOGIE DE FABRICATIE ADITIVĂ A UNOR DISPOZITIVE DE FIXARE PENTRU IMPLANTURI METALICE PRIN METODA " DEPUNERE LASER PRIN TOPIRE "

#### (57) Rezumat:

Invenția se referă la dispozitive de fixare a implanturilor metalice pe bază de Ti și la un procedeu de obținere a acestora. Dispozitivele conform inventiei sunt formate din două părți, una cu lungimea de cel puțin 7 mm și diametru de cel puțin 3,5 mm care pătrunde în osul fracturat și o parte de cel puțin 2 mm și diametru de cel puțin 5,5 mm cu rol de menținere a implantului în contact cu osul, ambele părți fiind acoperite cu un strat activ de hidroxiapatită de origine animală cu rol de a asigura biomimetism. Procedeul conform inventiei constă în următoarele etape:

a) obținerea dispozitivelor de fixare metalice 3D prin tehnica depunerii cu laser prin topire din Ti sau din aliaje de Ti folosind o sursă laser IR în domeniul 1030...1064 nm cu spot de 0,8 mm diametru, cu funcționare continuă, cu puteri cuprinse între 0,3...1,2 kW, care poate Ti sub formă de pulbere având diametrul particulelor de 70 µm, care este livrată de un distribuitor de particule cu platane cu un debit de 1 m/min pe o traiectorie prestatibilită,

b) acoperirea dispozitivelor de fixare cu hidroxiapatită de origine animală într-o atmosferă de vapozi de apă la presiunea de 50 Pa, utilizând o sursă laser UV cu funcționare în impulsuri la o frecvență de 10 Hz și o fluentă pentru evaporare de 4 j/cm<sup>2</sup> pentru evaporarea materialului țintă, care este sub formă de pastilă, depus pe dispozitive de fixare plasate la distanță de 5 cm de țintă, încălzite radiativ prin intermediul

unui cupor la temperatură de 500°C și cu posibilitatea de rotire în timpul procesului de depunere pentru a se obține o depunere uniformă, și

c) tratarea termică a dispozitivelor acoperite pentru cristalizarea și hidratatrea fosfaților de calciu, prin încălzirea continuă timp de 6 ore, la o temperatură de 600°C, utilizând un jet de vapozi de apă direcționalat către dispozitive pe toată durata tratamentului.

Revendicări inițiale: 2

Revendicări amendate: 4

Figuri: 6

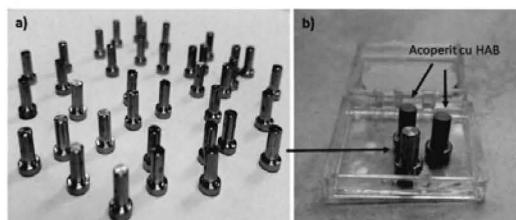


Fig. 5

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



RO 134804 A0

## DESCRIERE

11

Invenția se referă la fabricarea unor dispozitive de fixare pentru implanturi medicale realizate utilizând tehnologia de Depunere Laser prin Topire (engl. Laser Melting Deposition-LMD). Implanturile ortopedice sub formă de plăcuțe necesită fixare cu dispozitive care de obicei sunt livrate de către producător împreună cu implantul. Fabricația aditiva va permite în viitor realizarea de implanturi personalizate cu forme și dimensiuni perfect adaptate pentru tratarea unor plăgi specifice. Astfel de implanturi generate după dimensiunile plăgii vor necesita dispozitive speciale pentru fixare, care vor trebui să fie fabricate prin imprimare 3D.

Fabricația aditivă a făcut pasul de la cercetare sau prototipare la industrie pentru obținerea de piese de nișă cu forme speciale. Această tehnică reprezintă inversul prelucrării substractive, în sensul că prelucrarea unui bloc de material prin aşchieri pentru a obține o formă 3D este înlocuită cu procesul de fabricare strat cu strat al unui obiect tridimensional, creat inițial într-un software de grafică inginerească. Dintre avantajele tehnicii de imprimare 3D amintim: fabricarea de piese cu forme complexe imposibil de reprodus prin alte tehnici, diminuarea considerabilă a materialului pierdut prin frezare/strunjire, eliminarea sculelor aşchieatoare scumpe și micșorarea masei componentelor datorită structurilor trabeculare care pot înlocui interiorul plin al elementelor fără modificarea rezistenței.

Există două metode de fabricare aditivă de materiale metalice: Depunerea Laser prin Topire (LMD, J. Mazumder, D. Morgan, T. W. Skrzek, M. Lowney, "Direct metal deposition apparatus utilizing rapid-response diode laser source" US Patent 7765022B2) și Topirea Laser Selectivă (engl. Selective Laser Melting-SLM, S. Das, J. Beaman, "Direct selective laser sintering of metals" US Patent 20020015654A1).

În ambele cazuri, primul pas este concepția desenului de execuție și a unui model tridimensional al piesei de prelucrat, care este descompus într-un program de fabricare asistată de calculator (engl. Computer Aided Manufacturing-CAM). LMD presupune suflarea unor materiale metalice sau ceramice sub formă de pulbere, într-un spot laser. Pulberea este topită în spotul laser și se solidifică rapid după închiderea acțiunii fasciculului laser, formând o structură metalică densă. Prin deplasarea concomitentă a spotului laser și a fasciculului de pulbere, se poate trasa traiectorii complexe pe care crește materialul metalic nou. Prin iradierea succesivă a același contur, se poate obține forme metalice 3D. Deplasarea fasciculului laser se face prin intermediul unui braț robotic sau a unui sistem de translație motorizat. Materialul se depune strat peste strat conform programului de execuție, permitând realizarea unor depunerii cu grosimi variante, care depind de parametrii de proces utilizati. Spre deosebire de LMD, care este o tehnică de depunere grosieră, cu o precizie de ordinul milimetrelor, SLM permite realizarea prin imprimare 3D a unor forme cu rezoluții de ordinul zecilor de microni. Această tehnică constă în iradierea cu ajutorul unui scanner laser a unui pat de material metalic sub formă de pulbere pentru obținerea unui contur, urmată de acoperirea acestuia cu un nou strat de pulbere cu ajutorul unui sistem de nivelare. Prin repetarea multiplă a acestor două operații, se creează strat cu strat structuri 3D complexe. Cele două tehnici sunt complementare, pentru că niciuna nu poate acoperi individual nevoile industrii din punct de vedere dimensional. LMD nu poate atinge rezoluțiile de imprimare obținute prin SLM, dar permite fabricarea de componente mari sau adăugarea de elemente constructive pe structuri deja existente. Prin tehnologia de fabricare a dispozitivelor de fixare ortopedice pe care o propunem în aceasta cerere de brevet am reușit rezolvarea problemei de rezoluție a LMD, cel puțin pentru acest tip de dispozitive. În literatura, pentru metoda LMD sunt raportate depunerii sub forma de linii de minim 1 mm (Yoshiki Oshida et all). O astfel de rezoluție presupune imposibilitatea obținerii de structuri 3D de mici dimensiuni (sub milimetru) sau de structuri complexe de tip rețea. Pentru obținerea unor obiecte milimetrice prin LMD este necesară o etapă de post-procesare substractivă a



pieselor imprimate.

In literatura nu au fost identificate articole științifice sau brevete legate de imprimarea 3D LMD a dispozitivelor de fixare pentru implanturi sau a obiectelor de dimensiuni milimetrice. Totuși obținerea de obiecte de mici dimensiuni cu destinație medicală plecând de la precursor sub forma de pulbere a fost tratată la nivel național. Astfel, brevetul cu numărul RO128640 (A2) — 2013-07-30 propune obținere unor implanturi dentare din pulberi de aliaje pe baza de Ti prin procedee de formare în stare plastică. Legat de fabricarea dispozitivelor de fixare pentru aplicații biomedicale a fost identificat un brevet US2010217329A1 care revendică o metodă clasică de frezare pentru obținerea produsului finit.

Brevetul RO132908 (A2) — 2018-11-29 propune un procedeu de fabricație a implanturilor medicale personalizate plecând de la date de tomografie computerizată care stau la baza generării unui model 3D al implantului, care va fi produs ulterior prin tehnica de imprimare 3D sinterizare laser selectivă (engl. Selective Laser Sintering – SLS).

Brevetul US2019039286A1 revendică metoda de fabricare a unui implant spinal sub forma de șurub prevăzut cu filet. Acesta este produs prin tehnica de imprimare 3D SLM și poate fi realizat din hotel inox, aluminiu, cobalt-crom, nitinol și aliaje de titan.

Dezavantajele tehnologiilor convenționale de fabricare prin frezare precum consumul ridicat de material, numărul mare de pași tehnologici, limitarea dimensiunilor pot fi reduse sau chiar eliminate prin imprimare 3D. În plus, tehnica de imprimare LMD oferă posibilitatea obținerii unor compozиii neconvenționale ale materialului din care se fabrică dispozitivelor de fixare (compozit cu matrice metalică biocompatibilă, structura multistrat cu gradient compozițional), obținerea de componente personalizate și reducerea consumului de material. Această versatilitate compozițională este posibilă datorită utilizării de materiale precursoare sub formă de pulbere care pot fi livrate în zona de procesare concomitent sau secvențial. Tehnologia propusă în aceasta cerere de brevet permite în premieră obținere de obiecte de mici dimensiuni prin metoda de imprimare LMD.

Ti6Al4V este cel mai cunoscut aliaj de Ti și este utilizat în multiple sectoare industriale, datorită caracteristicilor mecanice superioare, precum rezistență ridicată, masa redusă, rezistență excelentă la coroziune la temperaturi ridicate și un nivel ridicat de biocompatibilitate. Aceste avantaje au condus la utilizarea acestui aliaj pentru fabricarea de implanturi medicale. În prezent, sunt utilizate cu preponderență implanturi standardizate, care pot dифeри de necesitățile pacienților. Introducerea tehnologiei CAD-CAM în procesul de fabricare a dispozitivelor și implanturilor medicale este necesară pentru a obține produse medicale personalizate cu caracteristici tehnice similare sau îmbunătățite față de cele ale implanturilor standardizate. Procesul de fabricație aditivă pentru realizarea produselor personalizate implică achiziția de tomografie computerizată (engl. Computer Tomograph - CT) și/sau rezonanță magnetică nucleară (engl. Nuclear Magnetic Resonance - RMN) din care se extrag informații referitoare la dimensiunile plăgilor pe baza căror se creează modelul 3D al implantului. Această tehnologie de fabricare a dispozitivelor biomedicale presupune realizarea de componente personalizate, care răspund nevoilor specifice ale unui pacient, cu un consum redus de material, la costuri mai mici decât cele din prezent. Utilizând această tehnică se pot obține soluții și dispozitive care sunt imposibil de realizat prin turnare. Se poate economisi material prin crearea de forme inovative, producând un implant cu rezistență asemănătoare unui dispozitiv plin, dar cu masa redusă prin modificarea topologiei implantului.

Prin efectuarea unor studii parametrice, am reușit creșterea rezoluției metodei LMD pentru a putea obține forme milimetrice. Plecând de la pulbere de Ti6Al4V și de la un desen CAD al dispozitivelor de fixare, se realizează prin LMD o formă primară a obiectelor pe un substrat de Ti.



Acetate sunt tăiate de pe substrat și trec printr-un proces substractiv de rectificare pentru a atinge dimensiunile din desenul tehnic. Dispozitivele de fixare sunt ulterior biofuncționalizate prin acoperire cu un strat uniform de hidroxiapatită, care le asigură biomimetism și bioactivitate în corpul uman. Pentru a ne apropia cât mai mult de biomimetism, am ales ca material biofuncțional o hidroxiapatită carbonată naturală, obținută din oase de bovine.

Metoda selecționată pentru acoperirea implanturilor este Depunerea Laser Pulsată (engl. Pulsed Laser Deposition), în care pulsuri laser de mare energie vaporizează suprafața unei ținte de hidroxiapatită. Materialul evaporat condensează pe dispozitivele de fixare produse prin imprimare LMD. Se obțin astfel straturi foarte aderente, cu stoichiometrie foarte apropiată de cea a materialului țintă. Aceasta este și motivul selecționării acestei tehnici de depunere pentru aplicația de față, avantajul ei principal fiind transferul stoichiometric al moleculelor complexe. În plus, prin determinarea ratei de ablație, se poate estima grosimea straturilor depuse, utilizatorul putând, prin reglarea numărului de pulsuri laser, să obțină straturi cu grosimi de zeci/sute de nanometri sau chiar micronice, în funcție de aplicație.

## SUMARUL INVENTIEI

Invenția propune o metodă de fabricație aditivă a dispozitivelor de fixare implantabile utilizând tehnica LMD. Optimizând parametrii de proces se obțin depunerile dense, fără fisuri, pori sau particule de material netopite și cu o uniformitate compozitională excelentă. Tipul traectoriei următe de fasciculul laser este esențială pentru a obține componente cât mai apropiate de dimensiunile și constrângerile desenelor tehnice. Structurile sunt acoperite cu un strat subțire de hidroxiapatită de origine animală, care stimulează creșterea țesutului osos și asigură biomimetismul implantului în corpul uman.

## DESCRIERE DETALIATĂ A INVENTIEI

Invenția este prezentată pe larg în continuare cu referire la Figurile 1-6, care reprezintă:

**Fig. 1** – Echipamentele necesare pentru experimentele LMD: Sursa laser cu disc (a); Sistem robotic pentru translație (b); Distribuitor de particule (c); Duză de injecție cu 3 fascicule (d).

**Fig. 2** – Imagine de microscopie optică a probei din Ti6Al4V obținută prin fabricare aditivă.

**Fig. 3** – Desenul de execuție a dispozitivului de fixare

**Fig. 4** – Traseu tip spirală pentru obținerea dispozitivelor de fixare prin LMD.

**Fig. 5** – Produsele finale înainte (a) și după biofuncționalizarea cu acoperiri de hidroxiapatită de origine animală (b).

**Fig. 6** – Flanșă suport (a) și pensa de prindere (b) care asigură rotirea implanturilor 3D pe toată durata desfășurării experimentelor de depunere de straturi subțiri.

Înainte de fabricarea dispozitivelor de fixare prin LMD, este necesară o etapă de optimizări ale parametrilor de proces pentru a obține structuri dense, fără pori, fisuri sau particule de pulbere netopită. Parametrii de interes sunt puterea laserului, viteza de procesare, debitul de pulbere, fluxul de gaz purtător și protector. Propunem utilizarea unei pulberi metalice de Ti6Al4V cu dimensiunea medie a particulelor de 75 µm. Structurile solide se depun cu o sursă laser cu emisie în modul continuu și lungimea de undă între 1030 nm-1064 nm (Fig. 1a). Puterile laser utilizate se aleg în domeniul 0.3-1.2 kW, iar spotul de ~0.8 mm diametru. Fasciculul laser este transportat prin fibra optică, iar pulberea prin furtunuri de Ø4 mm la un sistem robotic sau la un braț de translație cu 6 axe de mișcare și o duza de livrare a pulberii cu 3 canale (Fig. 1b). Pulberea este trimisă la robot prin intermediul unui distribuitor de particule cu platane. Debitul de pulbere metalică necesar este de 1 gr./min., debitul de gaz purtător (He) este de 3 slpm., iar cel de gaz protector (argon) de 10

slpm. (Fig. 1c). Cele 3 orificii sunt orientate astfel încât fasciculul laser și pulberea să se întâlnească într-un punct de pe suprafața de iradiat (Fig. 1d).

Probele obținute prin fabricare aditivă prezintă o structură de tip Widmanstatten cu dendrite de fază  $\alpha$  hexagonal compactă, care au crescut majoritar pe două direcții perpendiculare într-o matrice de fază  $\beta$ , cristalizată cubic cu volum centrat (Fig. 2). Această structură de tip „coș împelit” (engl. basketweave) conferă probelor o valoare a microduriții cu 12% mai mare decât cea a probelor de material turnat.

După etapa de teste pentru optimizarea rezoluției de procesare și determinare a parametrilor de imprimare, pasul următor este de generare a unui desen tehnic de execuție al dispozitivelor de fixare (Fig. 3a) și ulterior a unui model 3D într-un program de grafică asistată de calculator (Fig. 3b). Desenul CAD se transferă într-un software de prelucrare asistată de calculator pentru a stabili traекторiile care vor fi urmate de brațul robotic, unghiul de procesare și pentru a genera codul de mișcare de transferat în computerul robotului (Fig. 3c). Traекторia urmată de fasciculul laser pentru creșterea structurii este esențială pentru a obține componente cât mai apropiate de dimensiunile și constrângerile desenelor tehnice. Distanța de separare a contururilor pe axa „z”, stabilită prin realizarea unei curbe de calibrare „debit pulbere/putere laser/vs grosime depunere” este de 0.5 mm, iar pentru a obține structuri omogene, fără discontinuități, conturul executat de brațul robotic este de tip spirală (Fig. 4).

Dispozitivele de fixare se construiesc prin fabricare aditivă pe un substrat din Ti cu grosime de cel puțin 10 mm (pentru a nu se deforma din cauza temperaturii de procesare în timpul imprimării 3D), după care se îndepărtează de pe substrat prin tăiere cu disc utilizând o mașină de debitat și se frezează (Fig. 5a) pentru a respecta cotele din desenul tehnic de execuție. Etapa de frezare este necesară, deoarece suprafețele obținute prin această tehnică prezintă microneregularități. După frezare dimensiunile dispozitiilor de fixare au fost verificate prin măsurare cu ūbler digital cu precizie de măsurare de 0.01 mm. În plus, dintr-un lot de 50 de dispozitive de fixare se aleg aleatoriu un număr de 5 eșantioane care sunt supuse unei analize microscopice pentru validarea caracteristicilor dimensionale.

Dispozitivele metalice obținute prin fabricat aditivă se acoperă cu un strat subțire de hidroxiapatită dintr-o ceramică pe bază de fosfat de calciu, care stimulează creșterea țesutului osos (Fig. 5b). Hidroxiapatită biologică (HAB) se extrage prin calcinarea oaselor de bovine și ovine până la îndepărarea completă a materiei organice. HAB este un substrat potrivit pentru creșterea celulelor osteoblaste umane, asigurând proliferare și viabilitate mai mare decât suprafețele biotolerante de Ti neacoperit sau acoperite cu hidroxiapatită sintetizată chimic. Pentru forme de dimensiuni mici, precum dispozitivele de fixare medicale din această cerere de brevet, recomandăm utilizarea tehnicii „Depunere Laser Pulsată” (engl. Pulsed Laser Deposition - PLD), o metodă care asigură un transfer excelent de la țintă la substrat al materialului de interes și o aderență foarte bună a materialului depus sub formă de strat subțire. Țintele utilizate în experimentele PLD se obțin din amestecuri de pulberi fine de HAB care se presează la ~6 MPa. Înaintea depunerii dispozitivelor de fixare ortopedice necesită curățare în alcool etilic într-o baie cu ultrasunete timp de 15 minute pentru îndepărarea completă a rezidirilor rezultate în urma procesării mecanice și a manipulării acestora. Metoda PLD optimizată pentru depunerea stoichiometrică a straturilor de HAB constă în: utilizarea unei surse laser excimer cu lungimea de undă de 248 nm, rata de repetiție a pulsurilor laser de 10 Hz, valoarea fluenței laser incidentă pe suprafață țintei de ~4 J/cm<sup>2</sup>, corespunzătoare unei energii de ~360 mJ. Pe durata desfășurării experimentelor, implanturile 3D se poziționează pe o flanșă suport (Fig. 6a) și se fixează cu ajutorul unei pense de prindere (Fig. 6b) la o distanță de separare de ~5 cm față de ținta de HAB. Substraturile se încălzesc și se mențin la o temperatură de 500 °C cu ajutorul unui cupor de dimensiuni reduse cu emisie radiativă de căldură, conectată la un dispozitiv de control al temperaturii (model PID-EXCEL). Rata de încălzire recomandată este de 20 °C/min.

°C/min, iar cea de răcire de 10 °C/min. Țintele se rotesc continuu cu 50 rpm, cu scopul de a evita posibile modificări în morfologia suprafeței induse de radiația laser. Acoperirea unei singure structuri se obține utilizând un număr de  $\sim 10^4$  pulsuri laser consecutive. Depunerile se efectuează în atmosferă îmbogățită în vaporii de apă, la o presiune reziduală de  $\sim 3,75 \times 10^{-1}$  Torr ( $\sim 50$  Pa). Toate structurile sintetizate prin PLD se supun unor tratamente termice post depunere la temperatura de 600 °C, în vaporii de apă, timp de 6h și sunt curățate în plasmă (utilizând un sistem Diener), pentru a asigura o aderență cât mai bună a filmelor HAB pe implanturile produse prin fabricare aditivă. În timpul procesului de ablație laser, molecula complexă a hidroxiapatitei poate suferi modificări și se poate deshidrata, transformându-se în fosfat octocalcic sau fosfat tricalcic. Scopul tratamentului termic este de a rehidrata fosfații de calciu din film, pentru a obține în final o monofază de hidroxiapatită cu structură hexagonală. Dispozitivele de fixare utilizate pentru implantare sunt supuse unui proces de sterilizare în autoclava cu vaporii de apă la temperatura de 120° C, la 1 atm timp de 30 de minute.



## REVENDICĂRI

1. Tehnologia de fabricație a dispozitivelor de fixare implantabile utilizând tehnica „Depunere Laser prin Topire” (LMD) din Ti și aliajele sale, **caracterizată prin aceea că** se obțin aceste produse plecând de la material sub formă de pulbere metalică, topit și solidificat rapid sub forma de piese cu geometrie de complexitate ridicată. Sunt incluse implicit în revendicare condițiile experimentale pentru fabricația aditivă a dispozitivelor de fixare, care permit obținerea unor structuri **caracterizate prin aceea că** nu prezintă defecte precum fisuri, pori sau segregari/sărăciri compoziționale în urma optimizării parametrilor de interes (puterea laserului, viteza de procesare, debitul de pulbere, fluxul de gaz purtător și protector). Forma dispozitivelor de fixare implantabile, **caracterizata prin aceea că** a fost concepută pentru a obține rezultate relevante la teste *in vivo* după interacții repetitive cu biologi și medici.
2. Tehnologia de acoperire PLD, **caracterizată prin aceea că** asigură transferul stoichiometric al hidroxiapatitei de origine animală pentru obținerea de filme biomimetice și bioactive. Tratamentul termic post depunere la 600 °C, în vapozi de apă, timp de 6h, **caracterizat prin aceea că** ajută la hidratarea fosfaților de calciu din film și la transformarea lor în hidroxiapatită, face parte din tehnologia de acoperire și de asemenea revendicată



## DESENE/FIGURI

Fig. 1

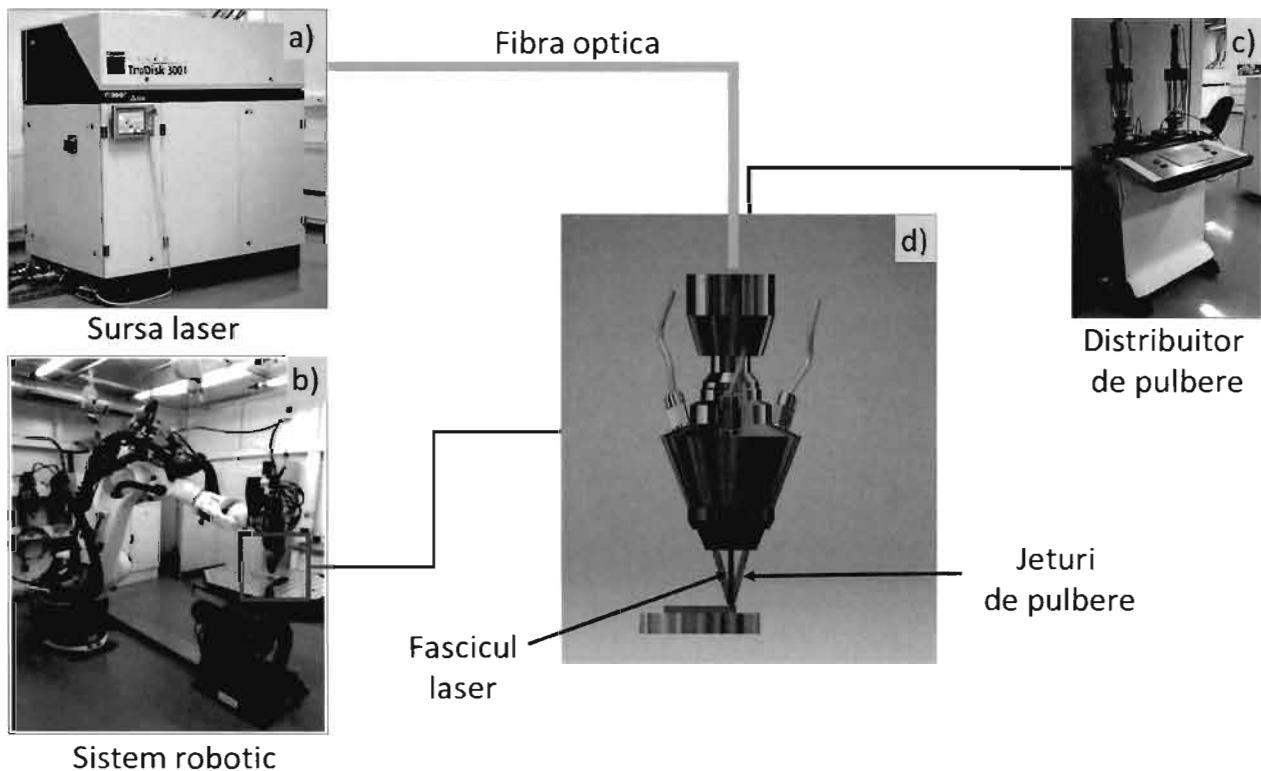


Fig. 2

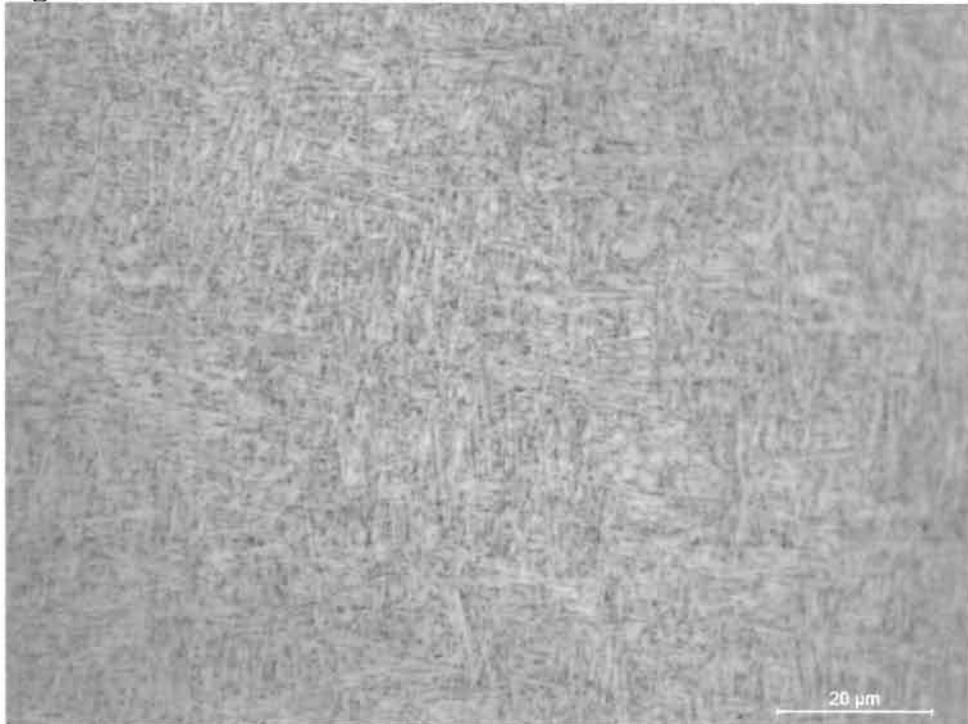
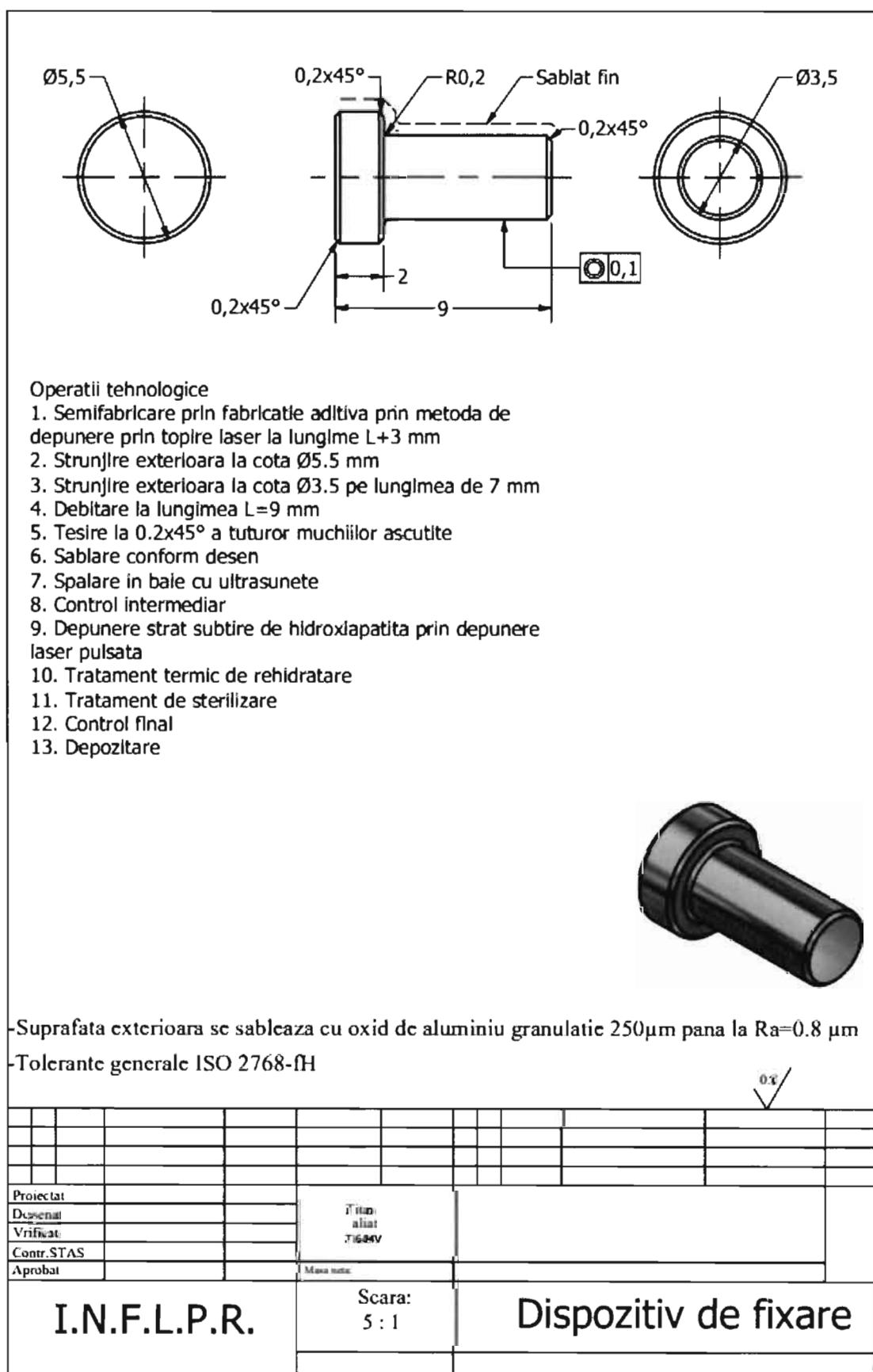


Fig. 3



-Suprafata exterioara se sableaza cu oxid de aluminiu granulatie 250 $\mu$ m pana la Ra=0.8  $\mu$ m

-Tolerante generale ISO 2768-fH



Fig. 4

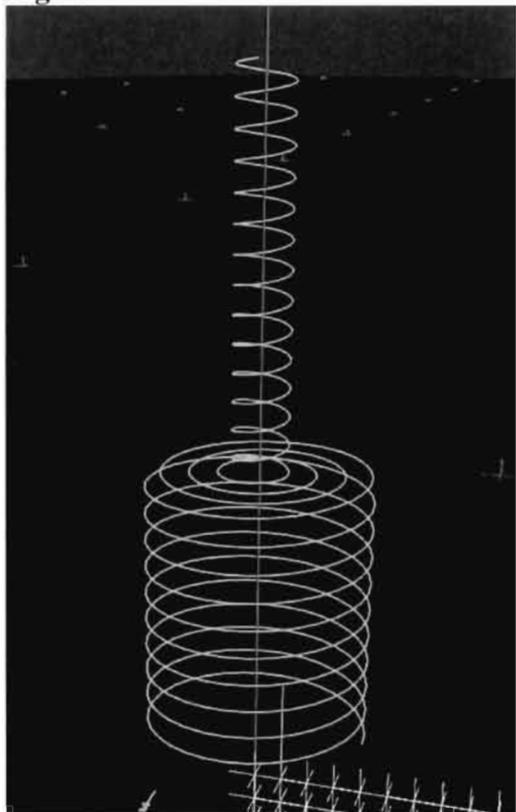


Fig. 5

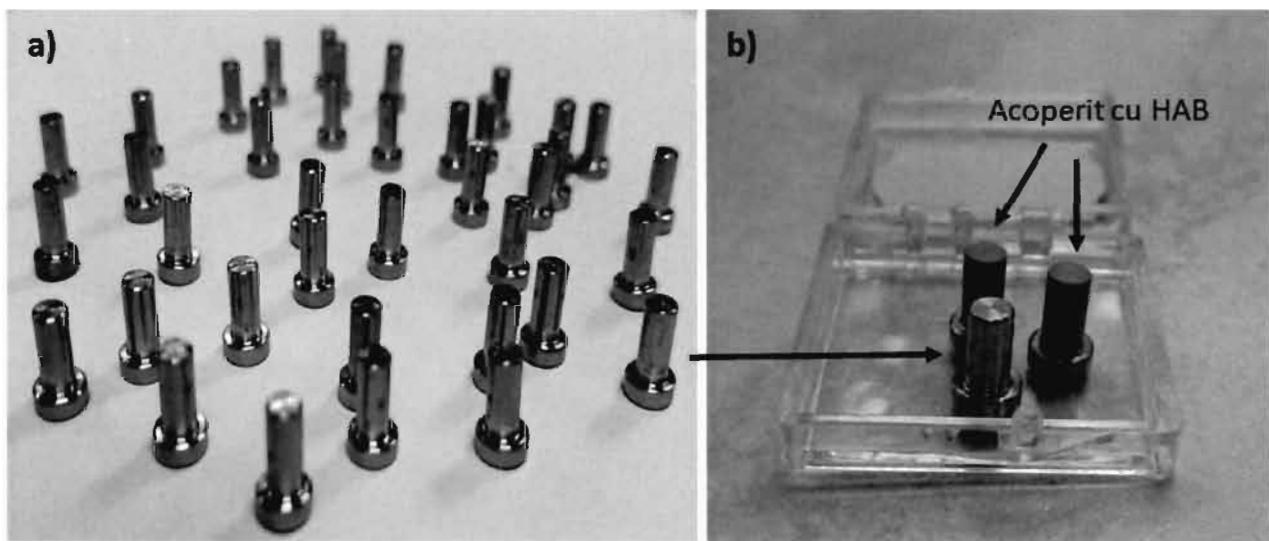
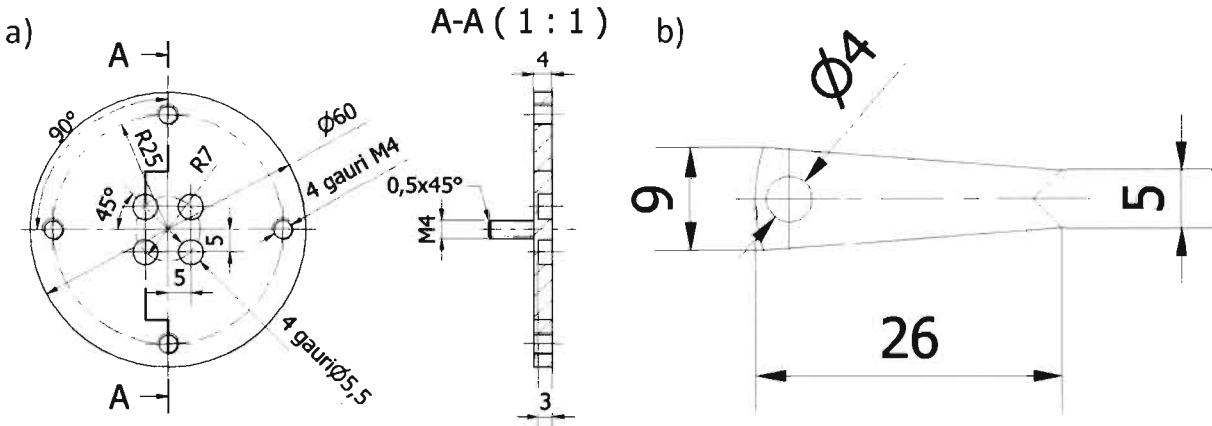


Fig. 6



## DESCRIERE

Invenția se referă la fabricarea unor dispozitive de fixare pentru implanturi medicale realizate utilizând tehnologia de Depunere Laser prin Topire (engl. Laser Melting Deposition-LMD). Implanturile ortopedice sub formă de plăcuțe necesită fixare cu dispozitive care de obicei sunt livrate de către producător împreună cu implantul. Fabricația aditiva va permite în viitor realizarea de implanturi personalizate cu forme și dimensiuni perfect adaptate pentru tratarea unor plăgi specifice. Astfel de implanturi generate după dimensiunile plăgii vor necesita dispozitive speciale pentru fixare, care vor trebui de asemenea fabricate prin imprimare 3D.

Fabricația aditivă a făcut pasul de la cercetare sau prototipare la industrie pentru obținerea de piese de nișă cu forme speciale. Această tehnică reprezintă inversul prelucrării subtractive, în sensul că prelucrarea unui bloc de material prin aşchiere pentru a obține o formă 3D este înlocuită cu procesul de fabricare strat cu strat al unui obiect tridimensional, creat inițial într-un software de grafică inginerescă. Dintre avantajele tehnicii de imprimare 3D amintim: fabricarea de piese cu forme complexe imposibil de reprodus prin alte tehnici, diminuarea considerabilă a materialului pierdut prin frezare/strunjire, eliminarea sculelor aşchieitoare scumpe și micșorarea masei componentelor datorită structurilor trabeculare care pot înlocui interiorul plin al elementelor fără modificarea rezistenței.

Există două metode de fabricare aditivă de materiale metalice: Depunerea Laser prin Topire (LMD, J. Mazumder, D. Morgan, T. W. Skszek, M. Lowney, "Direct metal deposition apparatus utilizing rapid-response diode laser source" US Patent 7765022B2) și Topirea Laser Selectivă (engl. Selective Laser Melting-SLM, S. Das, J. Beaman, "Direct selective laser sintering of metals" US Patent 20020015654A1).

În ambele cazuri, primul pas este concepția desenului de execuție și a unui model tridimensional al piesei de prelucrat, care este descompus într-un program de fabricare asistată de calculator (engl. Computer Aided Manufacturing-CAM). LMD presupune suflarea unor materiale metalice sau ceramice sub formă de pulbere, într-un spot laser. Pulberea este topită în spotul laser și se solidifică rapid după încetarea acțiunii fasciculului laser, formând o structură metalică densă. Prin deplasarea concomitentă a spotului laser și a fasciculului de pulbere, se pot trasa traectorii complexe pe care crește material metalic nou. Prin iradierea succesivă a același contur, se pot obține forme metalice 3D. Deplasarea fasciculului laser se face prin intermediul unui braț robotic sau a unui sistem de translație motorizat. Materialul se depune strat peste strat conform programului de execuție, permitând realizarea unor depunerii cu grosimi variante, care depind de parametrii de proces utilizati. Spre deosebire de LMD, care este o tehnică de depunere grosieră, cu o precizie de ordinul milimetrelor, SLM permite realizarea prin imprimare 3D a unor forme cu rezoluții de ordinul zecilor de microni. Această tehnică constă în iradierea cu ajutorul unui scanner laser a unui pat de material metalic sub formă de pulbere pentru obținerea unui contur, urmată de acoperirea acestuia cu un nou strat de pulbere cu ajutorul unui sistem de nivelare. Prin repetarea multiplă a acestor două operații, se creează strat cu strat structuri 3D complexe. Cele două tehnici sunt complementare, pentru că niciuna nu poate acoperi individual nevoile industrii din punct de vedere dimensional. LMD nu poate atinge rezoluțiile de imprimare obținute prin SLM, dar permite fabricarea de componente mari sau adăugarea de elemente constructive pe structuri deja existente. Prin tehnologia de fabricare a dispozitivelor de fixare ortopedice pe care o propunem în aceasta cerere de brevet am reușit rezolvarea problemei de rezoluție a LMD, cel puțin pentru acest tip de dispozitive. În literatura, pentru metoda LMD sunt raportate depunerii sub forma de linii cu grosimi de minim 1 mm (Yoshiki Oshida et all). O astfel de rezoluție presupune imposibilitatea obținerii de structuri 3D de mici dimensiuni (sub milimetru) sau de structuri complexe de tip rețea. Pentru obținerea unor obiecte milimetrice prin LMD este necesară o etapă de post-procesare subtractivă a pieselor imprimate.

In literatura nu au fost identificate articole științifice sau brevete legate de imprimarea 3D LMD a dispozitivelor de fixare pentru implanturi sau a obiectelor de dimensiuni milimetrice. Totuși obținerea de obiecte de mici dimensiuni cu destinație medicală plecând de la precursor sub forma de pulbere a fost tratată la nivel național. Astfel, brevetul cu numărul RO128640 (A2) — 2013-07-30 propune obținere unor implanturi dentare din pulberi de aliaje pe baza de Ti prin procedee de formare în stare plastică. Legat de fabricarea dispozitivelor de fixare pentru aplicații biomedicale a fost identificat un brevet US2010217329A1 care revendică o metodă clasică de frezare pentru obținerea produsului finit.

Brevetul RO132908 (A2) — 2018-11-29 propune un procedeu de fabricație a implanturilor medicale personalizate plecând de la date de tomografie computerizată care stau la baza generării unui model 3D al implantului, care va fi produs ulterior prin tehnica de imprimare 3D sinterizare laser selectivă (engl. Selective Laser Sintering – SLS).

Brevetul US2019039286A1 revendica metoda de fabricare a unui implant spinal sub formă de șurub prevăzut cu filet. Aceasta este produs prin tehnica de imprimare 3D SLM și poate fi realizat din hotel inox, aluminiu, cobalt-crom, nitinol și aliaje de titan.

Dezavantajele tehnologiilor convenționale de fabricare prin frezare precum consumul ridicat de material, numărul mare de pași tehnologici, limitarea dimensiunilor pot fi reduse sau chiar eliminate prin imprimare 3D. În plus, tehnica de imprimare LMD oferă posibilitatea obținerii unor compozиции neconvenționale ale materialului din care se fabrică dispozitivelor de fixare (compozit cu matrice metalică biocompatibil, structura multistrat cu gradient compozițional), obținerea de componente personalizate și reducerea consumului de material. Această versatilitate compozițională este posibilă datorită utilizării de materiale precuroare sub formă de pulbere care pot fi livrate în zona de procesare concomitent sau secvențial. Tehnologia propusă în aceasta cerere de brevet permite în premieră obținere de obiecte de mici dimensiuni prin metoda de imprimare LMD.

Ti6Al4V este cel mai cunoscut aliaj de Ti și este utilizat în multiple sectoare industriale, datorită caracteristicilor mecanice superioare, precum rezistența ridicată, masa redusă, rezistența excelentă la coroziune la temperaturi ridicate și un nivel ridicat de biocompatibilitate. Aceste avantaje au condus la utilizarea acestui aliaj pentru fabricarea de implanturi medicale. În prezent, sunt utilizate cu preponderență implanturi standardizate, care pot dări de necesitățile pacienților. Introducerea tehnologiei CAD-CAM în procesul de fabricare a dispozitivelor și implanturilor medicale este necesară pentru a obține produse medicale personalizate cu caracteristici tehnice similare sau îmbunătățite față de cele ale implanturilor standardizate. Procesul de fabricație aditivă pentru realizarea produselor personalizate implică achiziția de tomografie computerizată (engl. Computer Tomograph - CT) și/sau rezonanță magnetică nucleară (engl. Nuclear Magnetic Resonance - RMN) din care se extrag informații referitoare la dimensiunile plăgilor pe baza căror se creează modelul 3D al implantului. Această tehnologie de fabricare a dispozitivelor biomedicale presupune realizarea de componente personalizate, care răspund nevoilor specifice ale unui pacient, cu un consum redus de material, la costuri mai mici decât cele din prezent. Utilizând această tehnică se pot obține soluții și dispozitive care sunt imposibil de realizat prin turnare. Se poate economisi material prin crearea de forme inovative, producând un implant cu rezistență asemănătoare unui dispozitiv plin, dar cu masa redusă prin modificarea topologiei implantului.

Prin efectuarea unor studii parametrice, am reușit creșterea rezoluției metodei LMD pentru a putea obține forme milimetrice. Plecând de la pulbere de Ti6Al4V și de la un desen CAD al dispozitivelor de fixare, se realizează prin LMD o formă primară a obiectelor pe un substrat de Ti. Acestea sunt tăiate de pe substrat și trec printr-un proces substractiv de rectificare pentru a atinge dimensiunile din desenul tehnic. Dispozitivele de fixare sunt ulterior biofuncționalizate prin acoperire cu un strat uniform de hidroxiapatită, care le asigură biomimetism și bioactivitate în corpul

uman. Pentru a ne apropiă cât mai mult de biomimetism, am ales ca material biofuncțional să fie hidroxiapatită carbonată naturală, obținută din oase de bovine.

SF

Metoda selecționată pentru acoperirea implanturilor este Depunerea Laser Pulsată (engl. Pulsed Laser Deposition), în care pulsuri laser de mare energie vaporizează suprafața unei ținte de hidroxiapatită. Materialul evaporat condensează pe dispozitivele de fixare produse prin imprimare LMD. Se obțin astfel straturi foarte aderente, cu stoichiometrie foarte apropiată de cea a materialului țintă. Aceasta este și motivul selecționării acestei tehnici de depunere pentru aplicația de față, avantajul ei principal fiind transferul stoichiometric al moleculelor complexe. În plus, prin determinarea ratei de ablație, se poate estima grosimea straturilor depuse, utilizatorul putând, prin reglarea numărului de pulsuri laser, să obțină straturi cu grosimi de zeci/sute de nanometri sau chiar micronice, în funcție de aplicație.

## SUMARUL INVENTIEI

Invenția propune o metodă de fabricație aditivă a dispozitivelor de fixare implantabile utilizând tehnica LMD. Optimizând parametrii de proces se obțin depuneri dense, fără fisuri, pori sau particule de material netopite și cu o uniformitate compozițională excelentă. Tipul traectoriei urmate de fascicul laser este esențială pentru a obține componente cât mai apropiate de dimensiunile și constrângerile desenelor tehnice. Structurile sunt acoperite cu un strat subțire de hidroxiapatită de origine animală, care stimulează creșterea țesutului osos și asigură biomimetismul implantului în corpul uman.

## DESCRIERE DETALIATĂ A INVENTIEI

Invenția este prezentată pe larg în continuare cu referire la Figurile 1-6, care reprezintă:

**Fig. 1** – Echipamentele necesare pentru experimentele LMD: Sursa laser cu disc (a); Sistem robotic pentru translație (b); Distribuitor de particule (c); Duză de injecție cu 3 fascicule (d).

**Fig. 2** – Imagine de microscopie optică a probei din Ti6Al4V obținută prin fabricare aditivă.

**Fig. 3** – Desenul de execuție a dispozitivului de fixare

**Fig. 4** – Traseu tip spirală pentru obținerea dispozitivelor de fixare prin LMD.

**Fig. 5** – Produsele finale înainte (a) și după biofuncționalizarea cu acoperiri de hidroxiapatită de origine animală (b).

**Fig. 6** – Flanșa suport (a) și pensa de prindere (b) care asigură rotirea implanturilor 3D pe toată durata desfășurării experimentelor de depunere de straturi subțiri.

Înainte de fabricarea dispozitivelor de fixare prin LMD, este necesară o etapă de optimizare ale parametrilor de proces pentru a obține structuri dense, fără pori, fisuri sau particule de pulbere netopită. Parametrii de interes sunt puterea laserului, viteza de procesare, debitul de pulbere, fluxul de gaz purtător și protector. Propunem utilizarea unei pulberi metalice de Ti6Al4V cu dimensiunea medie a particulelor de 75 µm. Structurile solide se depun cu o sursă laser cu emisie în modul continuu și lungimea de undă între 1030 nm-1064 nm (Fig. 1a). Puterile laser utilizate se aleg în domeniul 0.3-1.2 kW, iar spotul de ~0.8 mm diametru. Fasciculul laser este transportat prin fibră optică, iar pulberea prin furtunuri de Ø4 mm la un sistem robotic sau la un braț de translație, cu 6 axe de mișcare și o duza de livrare a pulberii cu 3 canale (Fig. 1b) iar ansamblul este translatat cu viteza de 1 m/min. Pulberea este trimisă la robot prin intermediul unui distribuitor de particule cu platane. Debitul de pulbere metalică necesar este de 1 g/min, debitul de gaz purtător (He) este de 3 l/min, iar cel de gaz protector (argon) de 10 l/min (Fig. 1c). Cele 3 orificii sunt orientate astfel încât fasciculul laser și pulberea să se întâlnească într-un punct de pe suprafața de iradiat (Fig. 1d).

**DESCRİERE MODIFICATĂ**

Probele obținute prin fabricare aditivă prezintă o structură de tip Wovenstrut cu dendrite de fază α hexagonal compactă, care au crescut majoritar pe două direcții perpendiculare într-o matrice de fază β, cristalizată cubic cu volum centrat (Fig. 2). Această structură de tip „coș împletit” (engl. basketweave) conferă probelor o valoare a microdurițăii cu 12% mai mare decât cea a probelor de material turnat.

După etapa de teste pentru optimizarea rezoluției de procesare și determinare a parametrilor de imprimare, pasul următor este de generare a unui desen tehnic de execuție al dispozitivelor de fixare (Fig. 3a) și ulterior a unui model 3D într-un program de grafică asistată de calculator (Fig. 3b). Desenul CAD se transferă într-un software de prelucrare asistată de calculator pentru a stabili traectoriile care vor fi urmate de brațul robotic, unghiul de procesare și pentru a genera codul de mișcare de transferat în computerul robotului (Fig. 3c). Traекторia urmată de fasciculul laser pentru creșterea structurii este esențială pentru a obține componente cât mai apropiate de dimensiunile și constrângerile desenelor tehnice. Distanța de separare a contururilor pe axa „z”, stabilită prin realizarea unei curbe de calibrare „debit pulbere/putere laser/vs grosime depunere” este de 0.5 mm, iar pentru a obține structuri omogene, fără discontinuități, conturul executat de brațul robotic este de tip spirală (Fig. 4).

) Dispozitivele de fixare se construiesc prin fabricare aditivă pe un substrat din Ti cu grosime de cel puțin 10 mm (pentru a nu se deforma din cauza temperaturii de procesare în timpul imprimării 3D), după care se îndepărtează de pe substrat prin tăiere cu disc utilizând o mașină de debitat și se frezează (Fig. 5a) pentru a respecta cotele din desenul tehnic de execuție. Etapa de frezare este necesară, deoarece suprafețele obținute prin această tehnică prezintă microneregularități. După frezare dimensiunile dispozitivelor de fixare au fost verificate prin măsurare cu ūbler digital cu precizie de măsurare de 0.01 mm. În plus, dintr-un lot de 50 de dispozitive de fixare se aleg aleatoriu un număr de 5 eșantioane care sunt supuse unei analize microscopice pentru validarea caracteristicilor dimensionale.

) Dispozitivele metalice obținute prin fabricat aditivă se acoperă cu un strat subțire de hidroxiapatită dintr-o ceramică pe bază de fosfat de calciu, care stimulează creșterea țesutului osos (Fig. 5b). Hidroxiapatită biologică (HAB) se extrage prin calcinarea oaselor de bovine și ovine până la îndepărțarea completă a materiei organice. HAB este un substrat potrivit pentru creșterea celulelor osteoblaste umane, asigurând proliferare și viabilitate mai mare decât suprafețele biotolerante de Ti neacoperit sau acoperite cu hidroxiapatită sintetizată chimic. Pentru forme de dimensiuni mici, precum dispozitivele de fixare medicale din această cerere de brevet, recomandăm utilizarea tehnicii „Depunere Laser Pulsată” (engl. Pulsed Laser Deposition - PLD), o metodă care asigură un transfer excelent de la țintă la substrat al materialului de interes și o aderență foarte bună a materialului depus sub formă de strat subțire. Țintele utilizate în experimentele PLD se obțin din amestecuri de pulberi fine de HAB care se presează la ~6 MPa. Înaintea depunerii dispozitivelor de fixare ortopedice necesită curățare în alcool etilic într-o baie cu ultrasunete timp de 15 minute pentru îndepărțarea completă a rezidirilor rezultate în urma procesării mecanice și a manipulării acestora. Metoda PLD optimizată pentru depunerea stoichiometrică a straturilor de HAB constă în: utilizarea unei surse laser excimer cu lungimea de undă de 248 nm, rata de repetiție a pulsurilor laser de 10 Hz, valoarea fluenței laser incidentă pe suprafața țintei de ~4 J/cm<sup>2</sup>, corespunzătoare unei energii de ~360 mJ. Pe durata desfășurării experimentelor, implanturile 3D se poziționează pe o flanșă suport (Fig. 6a) și se fixează cu ajutorul unei pense de prindere (Fig. 6b) la o distanță de separare de ~5 cm față de ținta de HAB. Substraturile se încălzesc și se mențin la o temperatură de 500 °C cu ajutorul unui cuptor de dimensiuni reduse cu emisie radiativă de căldură, conectată la un dispozitiv de control al temperaturii (model PID-EXCEL). Rata de încălzire recomandată este de 20 °C/min, iar cea de răcire de 10 °C/min. Țintele se rotesc continuu cu 50 rpm, cu scopul de a evita posibile modificări în morfologia suprafeței induse de radiația laser. Acoperirea unei singure structuri se obține utilizând un număr de ~10<sup>4</sup> pulsuri laser consecutive. Depunerile se efectuează în atmosferă îmbogățită în vaporii de apă, la o presiune reziduală de ~3,75 x 10<sup>-1</sup> Torr (~50 Pa). Toate structurile sintetizate prin PLD se supun

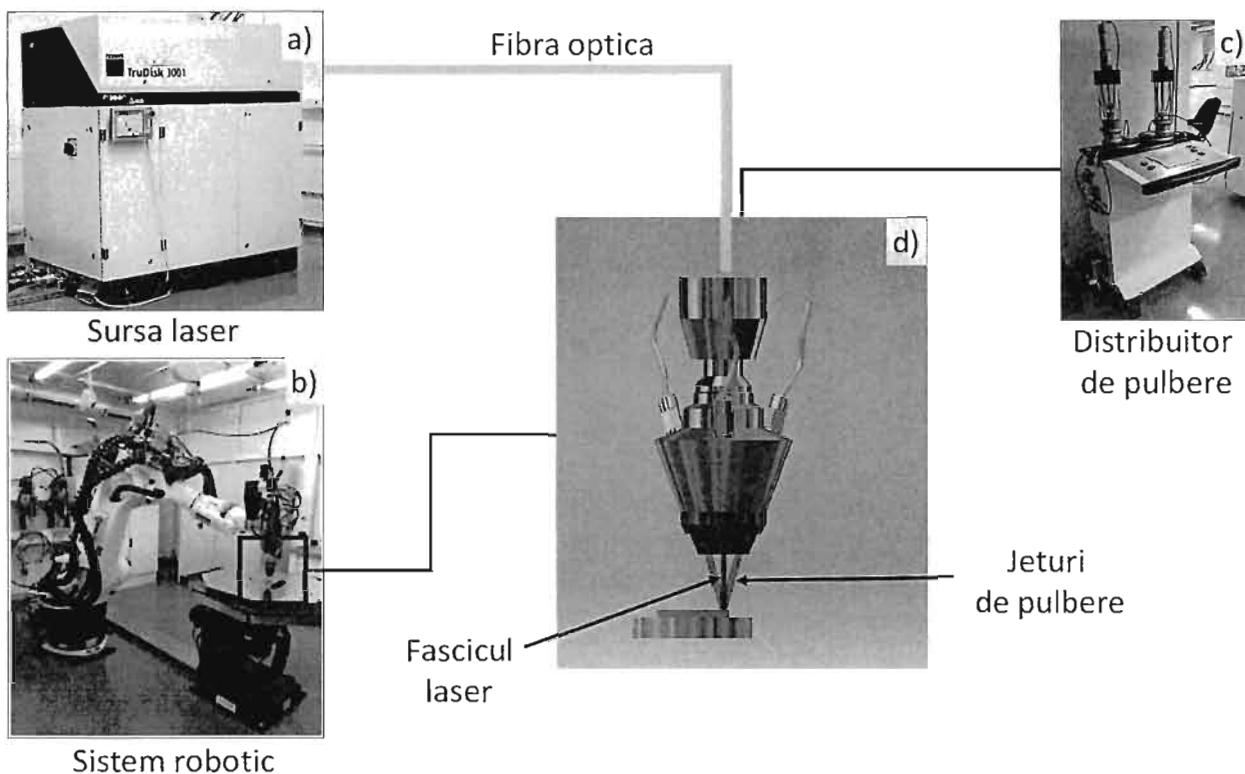
unor tratamente termice post depunere la temperatura de 600 °C, în vapor de apă, în timp de 60 și sunt curățate în plasmă (utilizând un sistem Diener), pentru a asigura o aderență cât mai bună a filmelor HAB pe implanturile produse prin fabricare aditivă. În timpul procesului de ablație laser, molecula complexă a hidroxiapatitei poate suferi modificări și se poate deshidrata, transformându-se în fosfat octocalcic sau fosfat tricalcic. Scopul tratamentului termic este de a rehidrata fosfați de calciu din film, pentru a obține în final o monofază de hidroxiapatită cu structură hexagonală. Dispozitivele de fixare utilizate pentru implantare sunt supuse unui proces de sterilizare în autoclava cu vapoare de apă la temperatura de 120° C, la 1 atm timp de 30 de minute.

## REVENDICĂRI

1. Metoda de fabricare a produselor metalice 3D prin tehnica „Depunere Laser prin Topire” (LMD) din Ti și aliajele sale **caracterizată prin aceea că** folosește o sursă laser IR (fig. 1a) în domeniul 1030 nm – 1064 nm cu spot de 0,8 mm diametru, cu funcționare în mod continuu, cu puteri cuprinse între 0,3 și 1,2 kW, care topește Ti sub formă de pulbere cu diametrul mediu al particulelor de 70  $\mu\text{m}$ , care este livrată de către un distribuitor de particule cu platane (fig. 1c) cu un debit de 1 g/min la un braț robotic automatizat prevăzut cu o duza injectare, iar ansamblul este translatat cu viteza de 1 m/min pe o traiectorie evidențiată în fig. 4.
2. Metoda de acoperire cu hidroxiapatită de origine animală a dispozitivelor de fixare obținute prin imprimare 3D **caracterizată prin aceea că** se realizează într-o atmosferă de vapori de apă la presiunea de ~50 Pa și utilizează o sursă laser UV cu funcționare în impulsuri la frecvența de 10 Hz și fluență pentru evaporare de ~4 J/cm<sup>2</sup> pentru evaporarea materialului țintă care este sub formă de pastilă și care este depus pe dispozitive de fixare plasate la distanța de ~5 cm de țintă, încălzite radiativ prin intermediul unui cuptor la temperatura de 500°C și cu posibilitate de rotere în timpul procesului de depunere pentru a obține o acoperire uniformă.
3. Dispozitiv de fixare a implanturilor obținut prin metodele revendicate la punctele 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** este format din două părți, una cu lungimea de cel puțin 7 mm și diametru de cel puțin 3,5 mm care pătrunde în osul fracturat și o parte de cel puțin 2 mm și diametru de cel puțin 5,5 mm cu rol de a menține implantul în contact cu osul (conform fig. 3 și fig. 5a), ambele acoperite cu un strat bioactiv de hidroxiapatită de origine animală cu rol de a asigura biomimetism.
4. Procedeu de tratare termică post depunere pentru cristalizarea și hidratarea fosfaților de calciu din filmul subțire depus prin PLD, **caracterizat prin aceea că** dispozitivele acoperite sunt încălzite continuu la temperatura de 600°C timp de 6 ore, iar un jet de vapori de apă este direcționat către dispozitive pe toată durata tratamentului.

**RO 134804 A0**  
**DESCRIERE MODIFICATĂ**

**Fig. 1**



**Fig. 2**

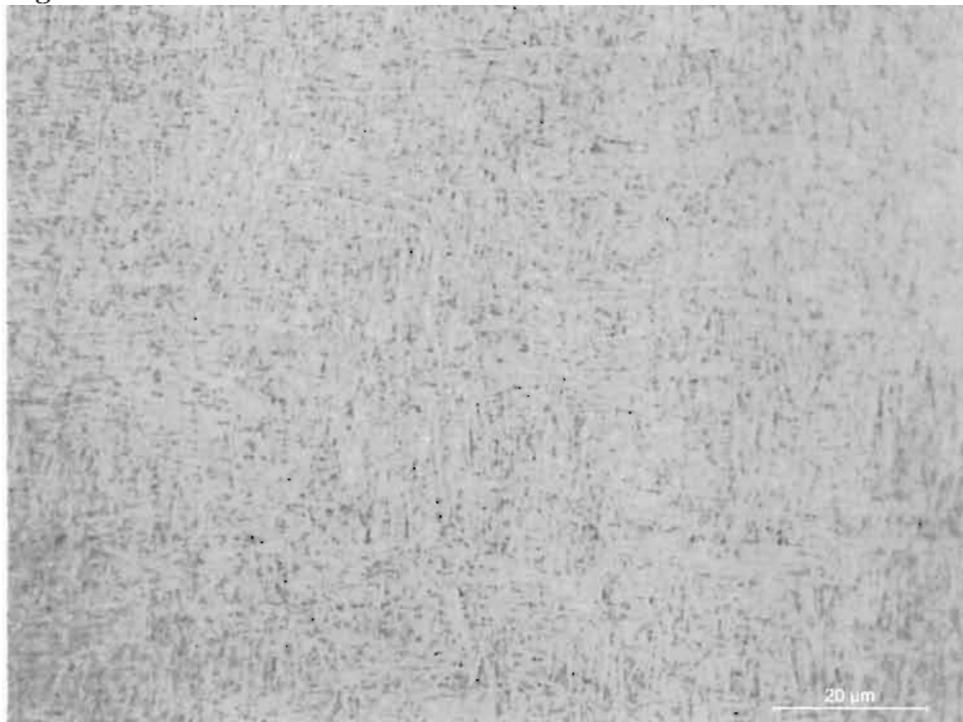
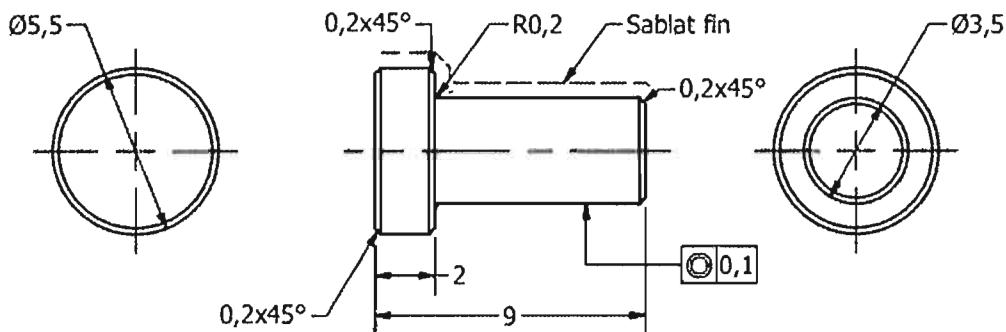
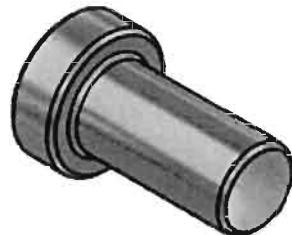


Fig. 3



## Operatii tehnologice

1. Semifabricare prin fabricatie aditiva prin metoda de depunere prin topire laser la lungime L+3 mm
  2. Strunjire exterioara la cota Ø5.5 mm
  3. Strunjire exterioara la cota Ø3.5 pe lungimea de 7 mm
  4. Debitare la lungimea L=9 mm
  5. Tesire la  $0.2 \times 45^\circ$  a tuturor muchiilor ascunzite
  6. Sablare conform desen
  7. Spalare in baie cu ultrasunete
  8. Control intermediar
  9. Depunere strat subtire de hidroxiapatita prin depunere laser pulsata
  10. Tratament termic de rehidratare
  11. Tratament de sterilizare
  12. Control final
  13. Depozitare



- Suprafata exterioara se sableaza cu oxid de aluminiu granulatie 250 $\mu$ m pana la Ra=0.8  $\mu$ m
- Tolerante generale ISO 2768-fH

**RO 134804 A0**  
**DESCRIERE MODIFICATĂ**

Fig. 4

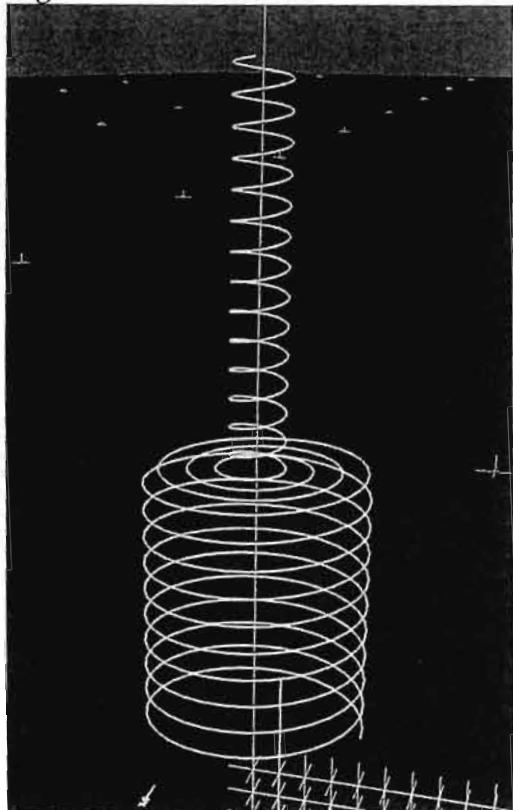
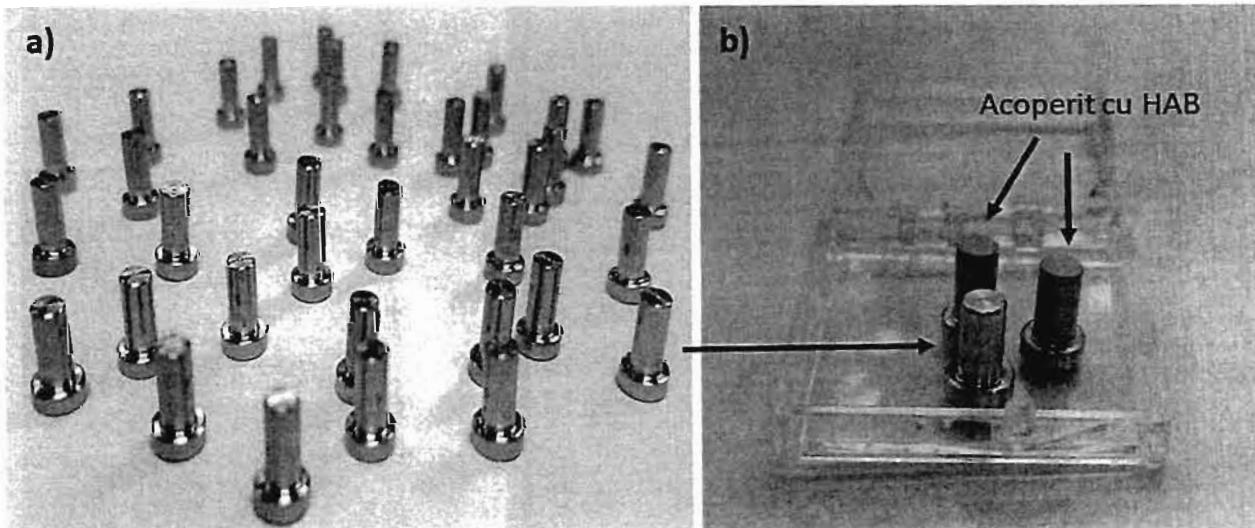


Fig. 5



RO 134804 A0  
DESCRIERE MODIFICATĂ

50

Fig. 6

