



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00822

(22) Data de depozit: 29/11/2019

(41) Data publicării cererii:
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:

- VOICULESCU IONELIA, STR. CRISTIAN PASCAL, NR.18, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- GEANTĂ VICTOR, STR.IANI BUZOIANI NR.1, BL.16 A, AP.32, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- ȘTEFĂNOIU RADU, STR.PICTOR NEGULICI, NR.40, AP.4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- KELEMEN HAJNAL, STR. BERLIN, NR.26, TÂRGU MUREȘ, MS, RO;
- VIZUREANU PETRICA, STR.PARCULUI, NR.10, BL.A1-3, SC.B, AP.4, PARTER, IAȘI, IS, RO;
- CODESCU MIRELA MARIA, CALEA 13 SEPTEMBRIE, NR.137, BL.T1C, ET.7, AP.25, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- SANDU ANDREI VICTOR, STR.PINULUI, NR.10, IAȘI, IS, RO;
- BINCHICIU EMILIA FLORINA, ALEEA RIPENSIA, NR.8, AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BĂLȚATU MADĂLINA SIMONA, STR.GRĂDINARULUI, NR.7, SAT HORPAZ, IAȘI, IS, RO;
- PĂTROI DELIA, STR.VATRA DORNEI, NR.11, BL.18 B+C, SC.2, ET.1, AP.49, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- VOICULESCU IONELIA, STR. CRISTIAN PASCAL, NR.18, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- GEANTĂ VICTOR, STR.IANI BUZOIANI NR.1, BL.16 A, AP.32, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- ȘTEFĂNOIU RADU, STR.PICTOR NEGULICI, NR.40, AP.4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- KELEMEN HAJNAL, STR.BERLIN, NR.26, TÂRGU MUREȘ, MS, RO;
- VIZUREANU PETRICA, STR.PARCULUI, NR.10, BL.A1-3, SC.B, AP.4, PARTER, IAȘI, IS, RO;
- CODESCU MIRELA MARIA, CALEA 13 SEPTEMBRIE, NR.137, BL.T1C, ET.7, AP.25, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- SANDU ANDREI VICTOR, STR. PINULUI, NR.10, IAȘI, IS, RO;
- BINCHICIU EMILIA FLORINA, ALEEA RIPENSIA, NR.8, AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BĂLȚATU MADĂLINA SIMONA, STR. GRĂDINARULUI, NR.7, SAT HORPAZ, IAȘI, IS, RO;
- PĂTROI DELIA, STR.VATRA DORNEI, NR.11, BL.18 B+C, SC.2, ET.1, AP.49, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) ALIAJ CU ENTROPIE RIDICATĂ DIN SISTEMUL MoNbTaTiZr MICROALIAȚ CU YTRIU PENTRU APLICAȚII MEDICALE ȘI PROCEDEU DE CONSOLIDARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un aliaj metalic biocompatibil cu entropie ridicată din sistemul MoNbTaTiZr microaliaț cu Ytriu utilizat pentru aplicații medicale și la un procedeu de obținere și consolidare a acestuia. Aliajul conform invenției are următoarea compoziție chimică exprimată în procente în greutate: 17...19% Mo, 17...19% Nb, 34...36% Ta, 8,5...10% Ti, 16,5...18,5% Zr și 0,1...0,5% Y, are densitatea cuprinsă în domeniul 10,5...11,3 g/cm³, temperatura lichidus cuprinsă între 2300...2500°C și valori medii ale durezza cuprinse între 850...1000 HV_{0,5}. Procedeu conform invenției constă în selectarea și pregătirea materialelor metalice Mo, Nb, Ta, Ti, Zr și Z de puritate ridicată de peste 99%, introducerea acestora într-o instalație de retopire cu arc RAV, vidată la presiuni de minim 5 x 10⁻³ mbari, menținerea topirii în atmosferă controlată de argon de minim 4,8% Ar, calculul de încălzire ținând cont de pierderile masice de sub 1% ale elementelor chimice în timpul elaborării, ordinea introducerii materialelor metalice în instalația RAV fiind dictată de temperatura ridicată de topire a elementelor componente pentru formarea rapidă a băii metalice și protejarea acesteia la oxidare, urmat de turnarea aliajului direct în forme metalice pentru obținerea de bare, plăci sau piese cu dimensiuni variabile, iar procesul de consolidare a

pieselor constă într-un tratament termic de omogenizare în cuptor cu rezistență electrică la o temperatură de 900°C, timp de 2 ore și răcirea acestora în apă, piesele astfel obținute fiind ambalate în folii de aluminiu și pastă de caolin apoi introduse în casete sub nisip cuarțos pentru evitarea efectelor de oxidare la temperaturi ridicate.

Revendicări: 2
Figuri: 5

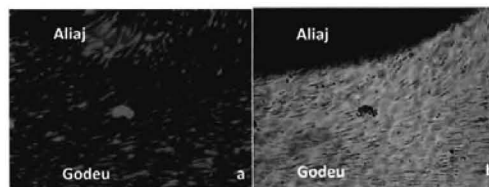


Fig. 1

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



ALIAJ CU ENTROPIE RIDICATĂ DIN SISTEMUL MoNbTaTiZr MICROALIAȚ CU YTRIU PENTRU APLICAȚII MEDICALE ȘI PROCEDEU DE CONSOLIDARE

**Inventatori: VOICULESCU IONELIA, GEANTĂ VICTOR, ȘTEFĂNOIU RADU,
KELEMEN HAJNAL, VIZUREANU PETRICĂ, CODESCU MIRELA MARIA,
SANDU ANDREI VICTOR, BINCHICIU EMILIA FLORINA,
BĂLȚATU MĂDĂLINA SIMONA, PĂTROI DELIA**

Prezenta invenție se referă la un aliaj metalic multielement biocompatibil din sistemul MoNbTaTiZr (aliaj cu entropie înaltă - HEA) microaliaț cu Ytriu, caracterizat prin aceea că este alcătuit din elemente chimice biocompatibile, posedă o foarte bună rezistență la coroziune în medii biologice, dobândește caracteristici mecanice de duritate după aplicarea unor tratamente termice adecvate, putând fi obținut în cuptor electric cu inducție și/sau în instalație de retopire cu arc în vid.

Principalele caracteristici pe care trebuie să le îndeplinească materialele destinate fabricării dispozitivelor medicale sunt: biocompatibilitate (îndeplinirea funcțiilor pentru care s-au realizat, fără să fie toxic, să nu dezvolte produși de reacție toxici cu țesutul viu, să nu provoace efecte alergice, cancerigene, teratogene care să genereze anomalii morfologice, să nu provoace fenomene de respingere de către organism, să nu modifice pH-ul biologic, să nu provoace sedimentări în țesuturi și biodegradări, să nu conțină site hidrofile sau hidrofobe care să favorizeze pătrunderea și aderența celulară), să fie hemocompatibile (să nu perturbe mecanismul coagulării și să nu modifice compoziția sângelui), rezistență la coroziune foarte mare (să nu se corodeze și să nu se degradeze într-un mediu bio-chimic activ, producând modificări secundare în organism, deteriorări ale țesuturilor sau infecții, precum și instabilitate de orice natură a implantului), caracteristici mecanice foarte bune (rezistență de rupere sau la compresiune mare, rezistența la uzură, modul de elasticitate cât mai apropiat de cel al osului), care să permită înlocuirea, susținerea sau preluarea funcțiilor unor organe deteriorate în care au fost introduse dispozitive medicale (implanturi dentare, tije, articulații, stenturi etc.) [1 - 9].

Aliaje de tip HEA cu structura cubică cu volum centrat (c.v.c.) alcătuite din metale de tranziție, cum sunt sistemele Nb-Mo-Ta-W, V-Nb-Mo-Ta-W, Ta-Nb-Hf-Zr-Ti, Hf-Nb-Ti-Mo-Zr sau aliajele echiatomice Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr posedă valori mari ale rezistenței de curgere ($R_p = 900 - 1600$ MPa) la temperatura ambiantă, dar și o rezistență la compresiune considerabile (peste 2000 MPa). Din perspectiva biocompatibilității, cu excepția vanadiului, toate aceste elemente sunt considerate în prezent biocompatibile [2]. Deoarece s-a constatat că prezența în aliaj a Hf înrăutățește proprietățile tribo-corozive, acest element a fost eliminat din aliajele biocompatibile. Printre biomateriale metalice comune, aliajele Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ) bogate în Ti, cu structură c.v.c., par a fi superioare biomaterialelor metalice pe bază de Ti. Elementele constitutive ale acestor aliaje sunt non-toxice și nu provoacă alergii [1 - 7]. Combinația dintre elemente chimice precum Ti, Nb, Ta și Zr este favorabilă pentru formarea unei singure faze de tip soluție solidă în aceste aliaje, dacă se alege compoziția chimică adecvată, ceea ce permite o omogenizare compozițională mai bună și caracteristici de rezistență mecanică sau la coroziune superioare. În acest sistem de aliere, există posibilitatea de formare a unei soluții solide și în cazul aliajelor echiatomice de tip TiNbTaZrX (unde $X = Cr, V, Mo, W, Fe$),

dar elemente precum Cr și V nu sunt dorite pentru că pot genera reacții toxice [8, 9]. În ceea ce privește biocompatibilitatea acestor aliaje s-a constatat că morfologia și gradul de răpândire al osteoblastelor este mai favorabilă comparativ cu oțelul inoxidabil 316L, caracteristicile fiind asemănătoare cu cele determinate pe aliajul CP-Ti, considerat a avea biocompatibilitate de referință [8]. Aliajele metalice sunt de regulă bioactive, deoarece la interfața acestora cu țesutul viu se produc interacțiuni fizico-chimice. Pentru a respecta cerințele de biocompatibilitate, interacțiunile cu țesutul viu trebuie să dea răspunsuri benefice, care să permită refacerea acestuia și să stimuleze creșterea de celule endoteliale [10].

A fost raportat aliajul echiatomic $Ti_{20}Zr_{20}Nb_{20}Ta_{20}Mo_{20}$ având caracteristici mecanice excelente (modulul lui Young de 153 GPa, microdurate Vickers de 4,9 GPa, rezistența la compresiune de 1390MPa și deformarea plastică la rupere de $\epsilon_p \approx 6\%$), având în microstructură 2 faze de tip c.v.c., una bogată în Ti, Zr și Nb, iar cealaltă bogată în Ta și Mo [11]. Un aspect nedorit la acest aliaj este modul de rupere fragil, ceea ce necesită **aplicarea unor procedee metalurgice** pentru reducerea fragilității și îmbunătățirea plasticității.

Pentru îmbunătățirea caracteristicilor mecanice ale aliajelor multi-component se pot aplica proceduri metalurgice care presupun deformări plastice, tratamente termice sau termo-mecanice, depunerea unor straturi subțiri din materiale biocompatibile, microalierea cu elemente care să favorizeze finisarea granulației [8]. Pentru aliajele cu entropie înaltă, **consolidarea** se poate realiza fie prin durificarea soluției solide fie prin finisarea granulației. Consolidarea prin precipitarea unor compuși cu duritate mare se produce ca urmare a interacțiunii dintre elementele metalice reactive, precum hafniul și zirconiu, care împreună cu azotul formează un precipitat coerent cu matricea aliajului de tantal [12].

La nivel internațional sunt cunoscute proceduri de tratament termic aplicate pentru consolidarea prin precipitare, ce cuprind mențineri de o oră la temperaturi cuprinse între 1100°C și 1300°C, după care se aplică o călire în heliu. În urma acestor tratamente aliajele pe bază de tantal dobândesc proprietăți de rezistență la tracțiune superioare, capacitate excelentă de deformare la cald, putând fi ușor produse sub formă de foi. Aliajele TiNbTaMo sunt susceptibile la fisurare în timpul laminării la rece de la temperatura camerei până la aproximativ 260°C pentru obținerea componentelor de tip placă, bară, tije sau sârmă sau alte forme, chiar și în condiții de tratament termic de recoacere [12]. Prin aplicarea tratamentelor de omogenizare timp de 24 de ore la 1000°C, laminare la cald și detensionare timp de 6 ore la 1000°C, aliaje din clasa de aliere Ti-Mo-Zr obținute prin topire cu arc electric dobândesc valori crescute ale durității, pe seama durificării în stare solidă sau precipitării fazei ω . Adăugarea de zirconiu scade modulul elastic al aliajelor Ti-10Mo-Zr și Ti-15Mo-Zr, datorită în principal, creșterii ponderii fazei β . Adăugarea de molibden în aliajele Ti-15Zr-Mo și Ti-20Mo-Zr, determină creșterea modulului elastic al aliajului, datorită precipitării fazei ω [13]. Valoarea limitei de curgere $R_{p0.2}$ de peste 1000 MPa a aliajului cu entropie ridicată TiNbTaZrMo, după aplicarea unor tratamente de recoacere (efectuate în vid la 1273K cu menținere 168 ore), este mai mare decât cele ale unor aliaje refractare TiNbTaZrHf și Ti-6Al-4V, iar comportarea la deformare plastică este îmbunătățită [9]. Totodată, proliferarea celulară este mai bună după aplicarea tratamentelor termice, comparativ cu aliajele de tip CP-Ti, care au biocompatibilitate ridicată [9, 14]. A fost raportat și un aliaj Ti – 30Zr – 7Mo la care numărul de celule a crescut semnificativ comparativ cu aliajul CP-Ti, ca urmare a formării unui strat superficial complex de oxid Zr și oxid de Ti obținute în urma tratamentelor termice aplicate [15, 16], dar care nu posedă caracteristici mecanice la

fel de bune cu cele ale aliajelor TiNbTaZrMo. **Microalierea cu Ytriu** modifică morfologia oxizilor, determinând subțierea și compactizarea filmelor de oxid (acestea separându-se, de regulă, pe limitele grăunților cristalini, reducând aderența între aceștia), finisează granulația și dispersează uniform peliculele de oxid către suprafețele libere ale lingoului, reducând astfel concentrația totală de oxigen în aliaj [17]. Ytriu îmbunătățește ductilitatea la cald a oțelurilor înalt aliate cu Ni și Cr între 973 și 1173 K, în special la o temperatură de 1073 K, unde fisurarea intergranulară poate fi inhibată prin creșterea coeziunii limitelor de grăunte. Acest efect este strâns legat de efectul inhibitor al ytriului asupra segregării sulfurului pe limitele de grăunte [18].

Prezenta invenție prezintă elemente de progres tehnic prin aceea că rezolvă eficient o modalitate de obținere a unor noi aliaje metalice biocompatibile multielement din sistemul de aliere **MoNbTaTiZr microaliate cu Ytriu**, alcătuite din metale pure adăugate în proporții bine stabilite, care dobândesc caracteristici mecanice superioare prin aplicarea unor tratamente termice adecvate, putând fi utilizate pentru realizarea dispozitivelor medicale.

Aliajul metalic multielement microaliat cu Y care face obiectul invenției prezintă concomitent valori de duritate și rezistență la compresiune ridicate, fiind alcătuit din cinci elemente metalice de puritate avansată, având compoziția chimică echimolară Mo = 18,86%; Nb=18,27%; Ta=35,56%; Ti=9,43%; Zr=17,88% și compoziția procentuală impusă de: Mo = 17 - 19%; Nb= 17 – 19%%; Ta = 34 - 36%; Ti = 8,5 - 10%; Zr = 16,5 – 18,5%; Y = 0,1 – 0,5%, cu densitatea în domeniul 10,5 - 11,3 g/cm³ și temperatura lichidus între 2300 - 2500°C. Înainte de aplicarea unor tratamente termice acest aliaj prezintă valori medii ale durității cuprinse între 515 - 565 HV_{0.5}, iar după aplicarea unor tratamente termice specifice prezintă o duritate asociată între 940 – 1000 HV_{0.5}. Aliajul este obținut printr-un procedeu de topire a elementelor chimice într-o instalație de retopire cu arc în vid (RAV), piesele fiind retopite de cel puțin 5 ori în alveolele plăcii de bază, rotite pe suprafețele de așezare, pentru omogenizarea compoziției chimice și a microstructurii, fiind apoi supuse unui tratament termic de omogenizare la 900°C cu menținere 2 ore, urmat de răcire rapidă în apă pentru obținerea unor valori ridicate ale durității. Microalierea cu Ytriu înlătură o parte din problemele întâlnite la aliaje similare prin aceea că granulația este mai fină iar tendința de rupere fragilă scade prin globulizarea sau subțierea peliculelor de oxid care se separă pe limitele grăunților, inhibă tendința de segregare a sulfurului pe limitele de grăunte cu consecințe benefice asupra creșterii coeziunii intergranulare și reducerii tendinței de fisurare sau fragilizare, reduce concentrația totală de oxigen dizolvat în matricea metalică și îmbunătățește tenacitatea aliajului. Pentru analiza biocompatibilității noului material metalic cu entropie ridicată s-au evaluat viabilitatea și proliferarea celulară, adeziunea directă a celulelor și supraviețuirea pe suprafața aliajului, comportamentul celulelor și biomaterialelor în același mediu, în două perioade distincte de timp, la 5 zile și la 10 zile după introducerea în godeurile de testare. Studiul biocompatibilității s-a realizat prin analiza microscopică cu evaluarea calitativă a viabilității și proliferării celulare, precum și prin măsurări ale activității lactat dehidrogenazei din mediile de cultură (citoliza). Celulele care s-au utilizat în cadrul testelor au fost recoltate de la o zonă deschisă a capului femural aparținând unui pacient care a fost operat și care a semnat consimțământul informat, conform acordului Comisiei de Etică medicală a Spitalului Clinic Judetean de Urgență Tg.Mures, nr 19263/31.07.2017 [19-21]. Imaginile de viabilitate achiziționate cu un microscop cu fluorescență în câmp larg au evidențiat faptul că celulele stem mezenchimale au proliferat similar până la o

confluență de 80-90% în 10 zile de analiză atât în godeurile de control (în lipsa aliajului) cât și în godeurile în care celulele au fost cultivate pe și în prezența aliajului, observându-se proliferarea celulară până la confluență de 100% a liniei de fibroblaste umane, atât în proximitatea aliajului, cât și pe suprafața acestuia (fig. 1), demonstrând astfel biocompatibilitatea materialului metalic din sistemul MoNbTaTiZr microaliat cu Ytriu.

Procedeul de obținere a aliajului metalic multielement biocompatibil este caracterizat prin aceea că materialele metalice utilizate pentru obținere Mo, Nb, Ta, Ti, Zr sunt de puritate cât mai avansată (peste 99 %), selectate și pregătite adecvat introducerii în instalație de topire cu arc electric (RAV), vidate la presiuni de minim 5×10^{-3} mbari, apoi menținute în atmosferă controlată de argon (minim Ar 4.8), pentru care calculul de încărcătură ține cont de pierderile masice ale elementelor chimice în timpul elaborării, acestea fiind dependente de caracteristicile tehnice ale instalației și de procedura de lucru (valori sub 1% pentru toate elementele componente). Dată fiind temperatura ridicată de topire a elementelor componente ordinea de introducere în alveolele instalației RAV este dictată de formarea rapidă a unei băi metalice care să dizolve aceste elemente și anume: Nb, Mo, Ta, Zr, Ti.

În timpul elaborării baia metalică trebuie protejată de oxidare atât prin regimul de lucru cu nivel de presiuni redus (vid tehnic de minim 10^{-3} mbari), cât și prin utilizarea unei atmosfere inerte de argon, procesele de topire aplicate ducând la obținerea unui aliaj cu temperatura lichidus de 2300 - 2500°C, care se solidifică rapid pe placa de bază din cupru răcită cu apă (fig. 2) sau se poate turna direct în forme metalice pentru obținerea de bare, plăci sau piese cu dimensiuni variabile, în funcție de necesități (fig. 3).

Consolidarea aliajului metalic biocompatibil multielement se obține prin tratamente termice care constau în omogenizare în cuptor cu rezistență electrică la temperatura de 900°C, timp de 2 ore, urmată de răcire rapidă în apă. Pentru evitarea efectelor nedorite de oxidare a materialului în timpul tratamentului termic s-a aplicat o împachetare a pieselor în următoarele materiale: folie din aluminiu, pastă din caolin, strat din nisip cuarțos cu grosime de 4 ori mai mare decât grosimea pieselor. De asemenea, prezenta invenție înlătură o parte a dezavantajelor pe care le au alte materiale similare prezentate anterior, adăugând elemente și avantaje importante pentru domeniul de utilizare ca materiale biocompatibile, cum ar fi:

- Materialul metalic realizat este omogen și are proprietăți concomitente de duritate și biocompatibilitate ridicate, ca urmare a compoziției chimice adecvate alcătuite din fracții cvasiatomice ale elementelor componente, ajustate prin varietatea proporțiilor acestora și prin procedurile de obținere, este microaliat cu Y pentru finisarea granulației și pentru reducerea riscului de fragilizare prin dispersia uniformă a peliculelor de oxizi ;
- Materialul metalic rezultat permite obținerea în structura metalică a unor durități ridicate prin aplicarea unor tratamente termice de scurtă durată și la temperaturi mai scăzute decât alte aliaje similare din literatura de specialitate, ajungând la valori de 1000 HV_{0.5};
- Compoziția chimică poate fi foarte riguros controlată în cadrul procesului tehnologic de obținere prin utilizarea unor materiale metalice de puritate avansată în instalații de retopire cu arc în vid;
- Procedura de tratament termic asigură protecția împotriva oxidării materialului, prin ambalare în folii din aluminiu și împachetare în caolin apoi introducere în cuptorul de tratament sub strat de nisip cuarțos (fig. 4), fără a fi necesare medii de protecție costisitoare suplimentare.

Un exemplu de realizare a invenției în cadrul Laboratorului de Elaborarea și Rafinarea Aliajelor Metalice – ERAMET al Facultății de Știința și Ingineria Materialelor a Universității Politehnica din București este prezentat în cele ce urmează. Materialele metalice utilizate (Mo, Nb, Ta, Ti, Zr, Y) având puritate ridicată (peste 99 %) au fost selectate și pregătite mecanic adecvat introducerii în instalația de retopire cu arc electric în vid sau în atmosferă controlată de argon. Calculul de încărcătură a ținut cont de pierderile masice prin oxidare sau prin vaporizare sub acțiunea arcului electric ale elementelor chimice în timpul elaborării, care sunt dependente, în principal, de caracteristicile tehnice ale instalației și modul de conducere a procesului tehnologic. În timpul procesului de elaborare, baia metalică a fost protejată față de oxidare atât prin regimul de lucru cu nivel de presiuni redus (vid tehnic de minim 5×10^{-3} mbari), cât și prin utilizarea unei atmosfere inerte controlate cu argon (minim Ar 4.8). Temperatura lichidus a aliajului este de circa 2497 °C și necesită o temperatura de turnare de circa 2600°C, deoarece viscozitatea este relativ mare. Topirea cu arc în vid realizează omogenizarea chimică, finisarea granulației și stabilizarea microstructurii, după care se aplica tratamente termice de omogenizare timp de 2 ore la temperatura de 900 °C urmată de răcire în apă, pentru obținerea unor valori ale durtății între 850 -1000 HV_{0.5}. Microstructura de turnare a acestor tipuri de aliaje metalice este prezentată în fig. 4 și constă în dendrite fine cu separări de compuși intermetalici în spațiul interdendritic, fără discontinuități de tip fisuri, incluziuni sau pori. În urma aplicării tratamentelor termice la nivel microstructural se manifestă o omogenizare a compoziției chimice și o finisare a grăunților (fig. 5), cu apariția a doua faze de tip soluție solidă, cu afinitate chimică reciprocă foarte bună și fără imperfecțiuni decelabile prin microscopia optică sau electronică (la puteri de mărire de până la 5000x).

Acknowledgements. The research work was financially supported by grants of the Romanian Ministry of Research and Innovation, under grant Project no. 4, PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-239/60PCCDI 2018 "Obtaining and expertise of new biocompatible materials for medical applications – MedicalMetMat" within PNCDI III.

Bibliografie

- [1] Kambic, H.E. Changing strategies for biomaterials and biotechnology. Biomaterials mechanical properties, ASTM STP 173, H.E. Kambic and A.T. Yokobory, Jr., Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994, pp. 293-301.
- [2] Gao M.C., Carney C.S., Dogan O.N., Jablonksi P.D., Hawk J.A., Alman D.E., Design of Refractory High-Entropy Alloys, JOM, Vol. 67, No. 11 (2015) p. 2653-2669.
- [3] Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials, Materials Science and Engineering R, vol.87, 2015, p. 1–57.
- [4] Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, Mater. Sci., vol. 54, 2009, p. 397-425.
- [5] Balțatu M.S., Vizureanu P., Țierean M.H., Minciună M.G., Achiței D.C. Ti-Mo Alloys used in medical applications, Advanced Materials Research, vol. 1128, 2015, p. 105-111.

- [6] Senkov O.N. et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of alloys and compounds* 509 (2011) 6043-6048.
- [7] Wang, S.P., Xu, J. TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties.
- [8] Geantă V., Voiculescu I., *Tratat de obținere a materialelor metalice biocompatibile*, Ed. Printech, 2018, p. 235-250.
- [9] M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita, T. Nakano, Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials, *Scripta Materialia* 129 (2017) p.65–68.
- [10] Dumitrașcu Nicoleta, *Biomateriale și biocompatibilitate*, Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza” Iași, 2007
- [11] Wang S.P., Xu J., TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties, *Materials Science and Engineering C* 73 (2017) p.80–89.
- [12] R. W. Buckman JR., Patent US 3498854A, (1966) - Precipitation hardened tantalum base alloy.
- [13] Araújo R.O., Kuroda P.A., Lourenço M.L., Suarez G.P., Quadros F.F., Correa D.R., Vicente F.B. and Grandini C.R. (2016). Development of novel beta Ti-Mo-Zr alloys for biomedical applications. *Front. Bioeng. Biotechnol. Conference Abstract: 10th World Biomaterials Congress*. doi: 10.3389/conf.FBIOE.2016.01.02504.
- [14] Niinomi M., *Biologically and Mechanically Biocompatible Titanium Alloys*, *Materials Transactions*, Vol. 49, No 10 (2008) 2170-2178.
- [15] Zhao X., Niinomi M., Nakai M., Ishimoto T., Nakano T., *Mater. Sci. Eng. C* 31 (2011) p.1436-1444.
- [16] Breme, H.J., Biehl, V., Helsen, J.A. *Metals and implants. Metals as Biomaterials*, John Wiley and Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, England, ISBN 0471 969354, 1998.
- [17] Liu H., He J., Luan G., Ke M., Effect of Yttrium Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Rich Nano-phase Strengthened Ferritic Steel, *Journal of Materials Engineering and Performance* 27(4) (2018).
- [18] Chen L. , Ma X. , Wang L. , Ye X., Effect of rare earth element yttrium addition on microstructures and properties of a 21Cr–11Ni austenitic heat-resistant stainless steel, *Materials and Design* 32 (2011) p.2206–2212.
- [19] Grant project no. PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-239/60PCCDI 2018 - Obtaining and expertise of new biocompatible materials for medical applications – MedicalMetMat within PNCDI III, financed by the Executive Agency for Higher Education, Research, Development and Innovation (CNCS CCDI - UEFISCDI).
- [20] Geanta V., Voiculescu I., Vizureanu P. and Sandu A.V., (2019). High Entropy Alloys for Medical Applications, *IntechOpen*, DOI: 10.5772/intechopen.89318. <https://www.intechopen.com/online-first/high-entropy-alloys-for-medical-applications>.
- [21] Voiculescu I., Geanta V., et al (2019) *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 572 012024. doi:10.1088/1757-899X/572/1/01202.

Revendicări

- 1. Aliaj metalic biocompatibil multielement din sistemul MoNbTaTiZr microaliat cu Y** pentru aplicații medicale caracterizat prin aceea că prezintă concomitent valori de duritate și rezistență la compresiune ridicate, fiind alcătuit din cinci elemente metalice de puritate avansată, având compoziția chimică echimolară de: Mo = 18,86%; Nb=18,27%; Ta=35,56%; Ti=9,43%; Zr=17,88%; și compoziția procentuală impusă de, dar adoptată în domeniul Mo = 17 - 19%; Nb= 17 – 19%%; Ta = 34 - 36%; Ti = 8,5 - 10%; Zr = 16,5 – 18,5%, microaliat cu ytriu în proporții cuprinse între Y = 0,1 – 0,5% pentru reducerea fragilității, finisării granulației, reducerii tendinței de rupere fragilă, globulizării peliculelor de oxid care se separă pe limitele grăunților, inhibării tendinței de segregare a sulfului pe limitele de grăunte cu consecințe benefice asupra creșterii coeziunii intergranulare și reducerii tendinței de fisurare sau fragilizare, reducerii concentrației totale de oxigen dizolvat în matricea metalic și îmbunătățirii tenacității, având densitatea în domeniul 10,5 - 11,3 g/cm³ și temperatura lichidus între 2300 - 2500°C, care poate fi obținut printr-un procedeu de topire într-o instalație de retopire cu arc în vid (RAV), cu retopire de cel puțin 5 ori și rotire pe suprafețele de așezare pentru omogenizarea compoziției chimice și a microstructurii, ale cărui caracteristici mecanice pot fi crescute prin aplicarea unui tratament termic de omogenizare la 900°C cu menținere 2 ore, urmat de răcire rapidă în apă, de la valori medii ale durității cuprinse între 515 - 565 HV_{0.5} la valori ale durității medii cuprinse între 850 -1000 HV_{0.5}, a cărei biocompatibilitate a fost demonstrată prin teste de proliferare celulară până la confluență de 100% a liniei de fibroblaste umane, atât în proximitatea aliajului cât și pe suprafața acestuia.
- 2. Procedeu de obținere și consolidare** a materialului metalic biocompatibil multielement din sistemul MoNbTaTiZr microaliat cu Ytriu, caracterizat prin aceea că materialele metalice utilizate pentru obținere Mo, Nb, Ta, Ti, Zr și Y sunt de puritate cât mai avansată (peste 99 %), selectate și pregătite adecvat introducerii în instalația de retopire cu arc electric (RAV), vidate la presiuni de minim 5x10⁻³ mbari, apoi menținute în atmosferă controlată de argon (minim Ar 4.8), pentru care calculul de încărcătură ține cont de pierderile masice ale elementelor chimice în timpul elaborării, acestea fiind dependente de caracteristicile tehnice ale instalației și de procedura de lucru (valori sub 1% pentru toate elementele componente), la care ordinea de introducere a materialelor metalice în alveolele instalației RAV este dictată de temperatura ridicată de topire a elementelor componente în vederea formării rapide a unei băi metalice care să poată dizolva Nb, Mo, Ta, Zr, Ti și Y, care necesită în timpul elaborării protejarea față de oxidare a băii metalice atât prin regimul de lucru cu nivel de presiuni redus (vid tehnic de minim 10⁻³ mbari), cât și prin utilizarea unei atmosfere inerte de argon, procesul de topire aplicat ducând la obținerea unui aliaj cu temperatura lichidus de 2300 - 2500°C, care se poate turna direct în forme metalice pentru obținerea de bare, plăci sau piese cu dimensiuni variabile, în funcție de necesități, la care **consolidarea** se obține după elaborare prin aplicarea de tratamente termice ce constau într-o omogenizare în cuptor cu rezistență electrică la temperatura de 900°C, timp de 2 ore, urmată de răcire rapidă în apă, piesele supuse tratamentului fiind mai întâi ambalate în folii din aluminiu și pastă de caolin apoi introduse în casete sub nisip cuarțos pentru evitarea efectelor de oxidare la temperaturi ridicate.

Borderou de figuri

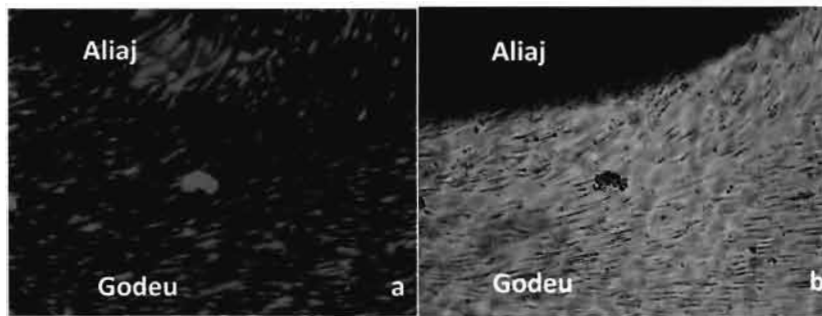


Fig. 1. Viabilitatea, adeziunea și proliferarea liniei celulare de fibroblaste umane la contactul cu aliajele de Molibden- Niobiu-Tantal- Titan-Zirconiu. a) fluorescență 100x; b) contrast de fază FOV 100x, după 10 zile.



Fig. 2. Placa din cupru răcită cu apă în care se așează materialele metalice ale încărcăturii în vederea topirii aliajelor cu entropie ridicată sub mediu inert de argon în instalația RAV.



Fig. 3. Probe din aliaj metalic biocompatibil multielement MoNbTaTiZr obținute prin topire în instalație RAV.

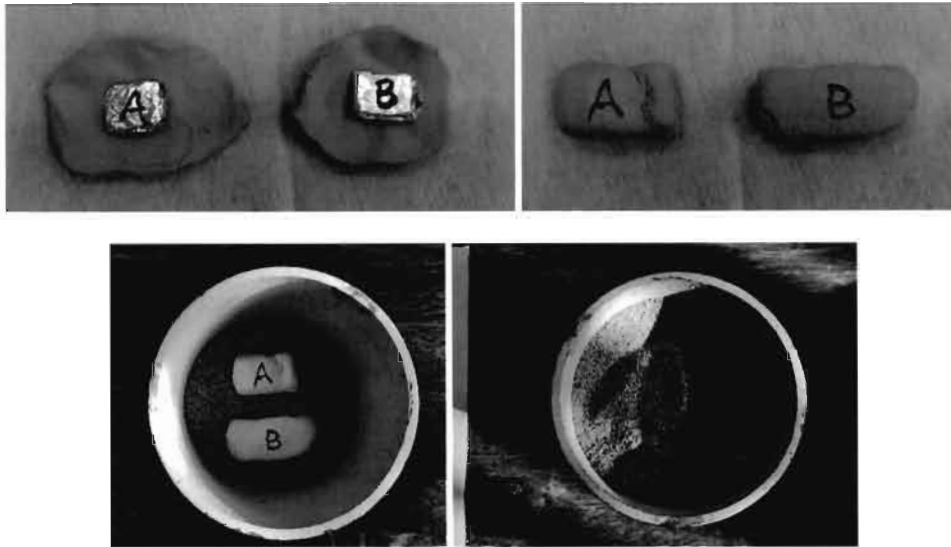


Fig. 4. Probe din aliaj metalic biocompatibil multielement MoNbTaTiZr împachetate și depuse în caseta cu nisip pentru tratament termic.

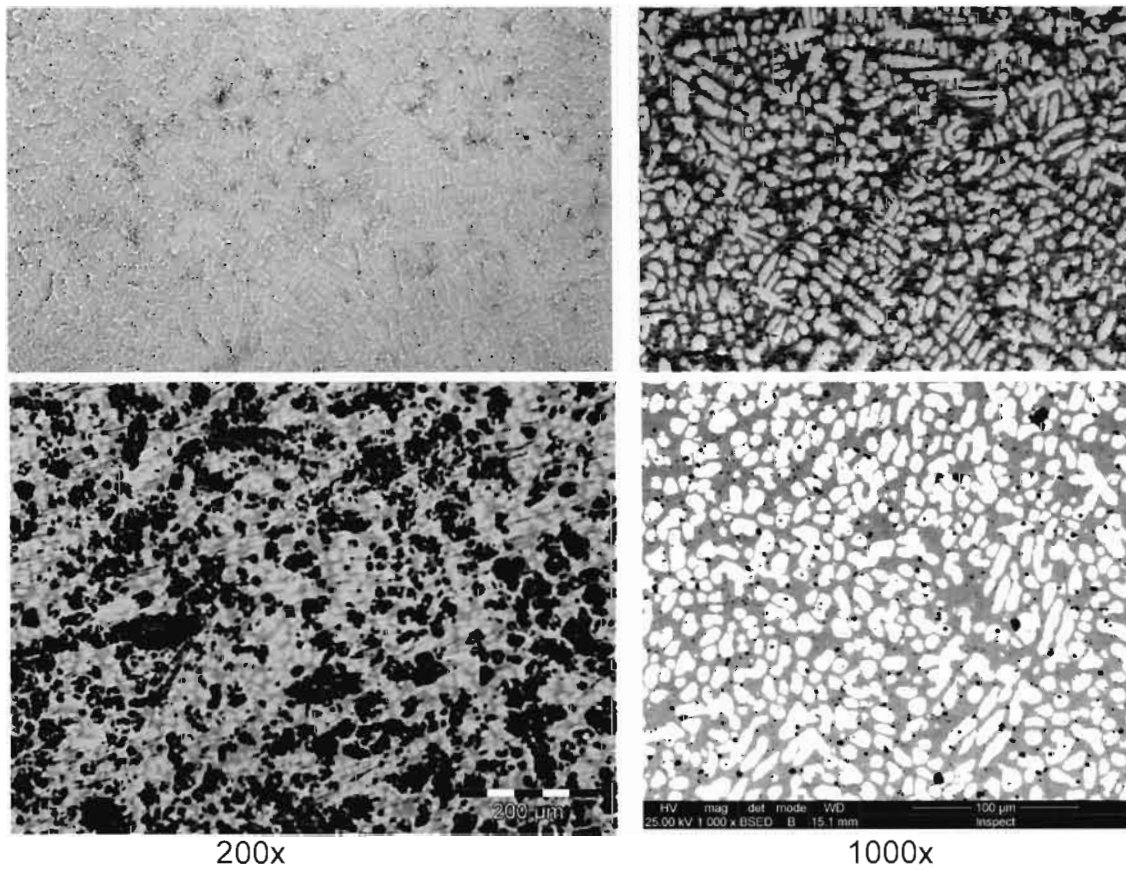


Fig. 5. Microstructura materialului metalic biocompatibil multielement MoNbTaTiZrY după aplicarea tratamentului termic. Omogenizarea soluției solide bi-fazice dendritice și punerea în soluție a compuşilor intermetalici (1000x).