



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00823

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

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

(71) Solicitant:

• GEANTĂ VICTOR, STR. IANI BUZOIANI NR. 1, BL. 16 A, AP. 32, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• VOICULESCU IONELIA, STR. CRISTIAN PASCAL, NR. 18, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ȘTEFĂNOIU RADU, STR. PICTOR NEGULICI, NR. 40, AP. 4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BINCHICIU HORIA, ALEEA RIPENSIA NR. 8, AP. 12, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• VIZUREANU PETRICA, STR. PARCULUI, NR. 10, BL. A1-3, SC. B, AP. 4, PARTER, IAȘI, IS, RO;  
• KELEMEN HAJNAL, STR. BERLIN, NR. 26, TÂRGU MUREȘ, MS, 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;  
• BĂLTĂTU MĂDĂLINA SIMONA, STR. GRĂDINARULUI, NR. 7, SAT HORPAZ, IAȘI, IS, RO;  
• MARINEȘCU VIRGIL EMANUEL, CALEA CĂLĂRAȘI, NR. 94, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• GEANTĂ VICTOR, STR. IANI BUZOIANI NR. 1, BL. 16 A, AP. 32, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• VOICULESCU IONELIA, STR. CRISTIAN PASCAL, NR. 18, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ȘTEFĂNOIU RADU, STR. PICTOR NEGULICI, NR. 40, AP. 4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BINCHICIU HORIA, ALEEA RIPENSIA NR. 8, AP. 12, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• VIZUREANU PETRICA, STR. PARCULUI, NR. 10, BL. A1-3, SC. B, AP. 4, PARTER, IAȘI, IS, RO;  
• KELEMEN HAJNAL, STR. BERLIN, NR. 26, TÂRGU MUREȘ, MS, 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;  
• BĂLTĂTU MĂDĂLINA SIMONA, STR. GRĂDINARULUI, NR. 7, SAT HORPAZ, IAȘI, IS, RO;  
• MARINEȘCU VIRGIL EMANUEL, CALEA CĂLĂRAȘI, NR. 94, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) ALIAJ CU ENTROPIE RIDICATĂ PENTRU APLICAȚII MEDICALE CHIRURGICALE DIN SISTEMUL METALURGIC FeMoTaTiZr ȘI TEHNOLOGIE DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un aliaj metalic cu entropie ridicată din sistemul FeMoTaTiZr, format din elemente cu cea mai mică biotaxicitate asupra organismului uman, utilizat în domeniul medical pentru realizarea implanturilor ortopedice și la un procedeu de obținere al acestuia. Aliajul conform invenției are următoarea compoziție chimică exprimată în procente în greutate: 9,5...12,5% Fe, 19...22% Mo, 36...40% Ta, 9...11,5% Ti și 18...21% Zr, având o densitate cuprinsă între 10,8...12 kg/dm<sup>3</sup>, o temperatură de topire cuprinsă între 2300...2400°C și o duritate asociată de 800 HV<sub>0,05</sub>. Procedul conform invenției constă în selectarea și pregătirea mecanică a materialelor metalice utilizate pentru obținerea aliajului, respectiv Fe, Mo, Ta, Ti și Zr, cu puritate cât mai avansată de peste 99,3%, introducerea acestora într-o instalație de topire cu arc în vid RAV care asigură o temperatură de lucru sub acțiunea arcului electric de minimum 3500°C, cu un nivel de presiune de 3 x 10<sup>-3</sup> mbari și ulterior sub o atmosferă protectoare de Ar, calculul de încărcătură ținând cont de pierderile de elemente care apar în timpul procesului de elaborare, pierderi dependente de mărimea alveolei de lucru, de ordinea de adăugare a elementelor pentru topire, respectiv Ti, Zr, Ta, Mo și Fe, pentru crearea unei băi metalice capabile să topească rapid elementele cu temperatură ridicată de topire și de modul de elaborare.



Fig. 4

Revendicări: 2  
Figuri: 5

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 PENTRU APLICAȚII MEDICALE CHIRURGICALE DIN SISTEMUL METALURGIC FeMoTaTiZr ȘI TEHNOLOGIE DE OBTINERE

**Inventatori: GEANTĂ VICTOR, VOICULESCU IONELIA, ȘTEFĂNOIU RADU,  
BINCHICIU HORIA, VIZUREANU PETRICĂ, KELEMEN HAJNAL, CODESCU  
MIRELA, SANDU ANDREI VICTOR, BĂLȚATU SIMONA, MARINESCU VIRGIL**

Prezenta invenție se referă la un **aliaj metalic cu entropie ridicată din sistemul FeMoTaTiZr**, format din elemente cu cea mai mică biotoxicitate asupra organismului uman, utilizat în domeniul medical pentru realizarea implanturilor ortopedice, caracterizat prin aceea că prezintă o foarte bună biocompatibilitate, comportare corespunzătoare la prelucrări mecanice și rezistență mecanică ridicată în condiții de uzare sistem osos-aliaj, combinată cu oboseală mecanică, precum și **tehnologia de obținere a acestuia**.

Materialele metalice constituie elementele cheie pentru fabricarea implanturilor ortopedice, datorită avantajului lor față de alte materiale, care constau în proprietăți mecanice superioare, incluzând rezistența la rupere și la curgere, ductilitatea, rezistența la oboseală etc. În mod obișnuit, aliajele de cobalt-crom-molibden (CoCrMo) și cele de titan sunt utilizate în prezent pentru înlocuirea artificială a articulațiilor, cum ar fi proteze de șold, de genunchi și de umăr.

În ciuda unei bune biocompatibilități, aliajele de titan (de exemplu, Ti6Al4V) sunt inadecvate pentru a fi utilizate ca suprafețe de contact între două materiale, datorită rezistenței lor scăzute la uzură, asociată probabil cu rezistența la forfecare scăzută și comportarea la repasivare a stratului de oxid de la suprafață.

În schimb, aliajele CoCrMo (de exemplu, Co28Cr6Mo, conforme cu ASTM F75 turnate și ASTM F799 forjate) sunt mai rezistente la uzură și sunt clinic, utilizate ca suprafețe de contact ale protezelor articulare, cum ar fi articulația artificială metal-metal (MoM), care a fost reintrodusă la începutul anilor 1980 ca o alternativă la articulațiile metal-polietilenă (MoP).

Cu toate acestea, în ultima perioadă s-a constatat că la unele aliaje CoCrMo rata de eșec începe să devină inacceptabilă. Astfel, la pacienții cu implanturi CoCrMo au crescut nivelurile de ioni metalici de cobalt și crom în sânge, iar studiile *in vitro* și *in vivo* au demonstrat că particulele de metal și produsele lor secundare pot fi asociate cu citotoxicitate, afectarea ADN-ului, reacții de hipersensibilitate la metal și pseudo tumori. În acest sens, materialele ortopedice actuale nu sunt perfecte și rămâne de un real interes să se dezvolte cupluri mai noi, rezistente la uzură care ar putea prelungi durata de viață a implanturilor.

Materialele ideale folosite pentru suprafețele de contact în înlocuirea articulațiilor ar trebui să prezinte următoarele proprietăți:

- compoziție chimică biocompatibilă pentru a evita reacțiile tisulare adverse;
- excelentă rezistență la coroziune în mediul corpului uman;
- duritate ridicată și rigiditate pentru a menține o bună rezistență la uzură;
- sinovialitate pentru lubrifiere și frecare redusă;
- coeficient de conducție termică ridicat pentru a evita degenerarea proteinelor sinoviale.

În acest sens, un modul de elasticitate ridicat al materialului este necesar pentru a asigura rezistența la uzură a suprafețelor în contact și pentru a evita deformarea suprafețelor articulate sub sarcina maximă de până la opt ori greutatea corpului. Trebuie subliniat că o astfel de cerință pentru materialele de suprafață este diferită la unele proteze, cum ar fi tijele femurale și platourile tibiale, pentru care materialele trebuie să aibă un modul de elasticitate mai scăzut, ca să permită descărcarea tensiunilor generate de solicitările pe care le provoacă resorbția osoasă, peri-protetică și slăbirea aseptică [1 – 4, 6].

Recent, aliajele cu entropie ridicată (HEA) cu caracteristici compoziționale diferite date de participația elementelor în compoziție au atras interesul cercetătorilor, datorită proprietăților lor potențial interesante. Între timp, în această zonă sunt oferite oportunități vaste pentru noi compoziții și microstructuri, în special pentru aliajele complexe concentrate (CCA). După dezvoltarea aliajelor cu entropie ridicată refractare constituite dintr-o singură fază c.v.c. în sistemele de aliaje W-Nb-Mo-Ta și W-Nb-Mo-Ta-V, a fost impulsionată obținerea HEA cu structura c.v.c. bazate pe metalele tranziționale de tipul Nb-Mo-Ta-W, V-Nb-Mo-Ta-W, Ta-Nb-Hf-Zr-Ti, Hf-Nb-Ti-Mo-Ta-Ti-Zr și aliajele echiatomice Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr [5]. Aceste aliaje cu entropie ridicată prezintă o rezistență la curgere mare ( $\sigma_y = 900-1600$  MPa) la temperatura ambiantă, dar și o rezistență la compresiune considerabilă. Din perspectiva biocompatibilității, este interesant de observat faptul că majoritatea acestor elemente sunt biocompatibile, cu excepția vanadiului.

Având în vedere comportarea ionilor de metal din implantul metalic, ionii eliberați de zirconiu, niobiu și tantal se comportă similar cu ionul de titan și nu se combină întotdeauna cu biomoleculele umane pentru a cauza toxicitatea, deoarece ionul activ se combină imediat cu o moleculă de apă sau cu un anion situat în apropierea ionului respectiv pentru a forma un oxid, hidroxid sau o sare anorganică.

Combinând conceptul HEA cu biocompatibilitatea elementară, au fost inițiate proiecte de aliaje cu entropie ridicată biocompatibile, din sistemele enumerate anterior, potențial utilizabile pentru implanturile ortopedice. Unul din aceste sisteme este cel oferit de aliajul Ti-Zr-Nb-Ta-Mo-Hf, selectat ca și compoziție de bază. Hafniul a fost exclus din cauza rezistenței sale reduse la tribocoroziune în fluidul corporal simulat, în timp ce molibdenul a fost introdus în aliaj pentru modulul de elasticitate ridicat ( $E = 324$  GPa), care este așteptat să contribuie la sporirea rezistenței la uzură.

În literatura de specialitate, dată fiind noutatea acestor tipuri de aliaje metalice, se găsesc puține elemente privitoare la compozițiile chimice adoptate și la proprietățile lor mecanice și biologice și de asemenea, informații vagi referitoare la tehnologia de obținere.

Pentru realizarea aliajelor cu entropie ridicată pentru aplicații medicale chirurgicale din sistemul metalurgic FeMoTaTiZr s-a apelat la **utilizarea unor elemente chimice care prezintă biocompatibilitate ridicată față de organismul uman** și deci, caracter invaziv cât mai puțin nociv. Astfel:

**Fierul** este un element esențial biologic omniprezent. Acesta joacă un rol central în moleculele hemoglobinei și are o poziție cheie în transportul oxigenului și electronilor. Țesuturile umane conțin 50 ppm de fier legate, în special, ca hemoglobină, mioglobină și diferite sisteme enzimatiche cito-cromice. Fierul este toxic doar după niveluri de expunere extrem de ridicate. El este eliberat prin procese de oxidare și nu se acumulează în țesuturi fiind metabolizat.

**Molibdenul** este considerat element esențial pentru organismul uman. În aliajele metalice se adaugă molibden pentru rafinarea dimensiunii de grăunte, pentru

a îmbunătăți consolidarea soluțiilor solide, precum și pentru a crește rezistența la coroziune. De asemenea, se folosește în aliaje pentru mărirea durității, a conductivității electrice și a rezistenței la uzură. Molibdenul este un element cu un grad mai mic de toxicitate față de Co, Ni, Cr și este un element  $\beta$ -stabilizator. Molibdenul aliat cu titan în diferite concentrații (15 - 20%) poate conduce la micșorarea modulului de elasticitate, contribuind astfel la îmbunătățirea proprietăților mecanice [11, 15 - 16].

**Tantalul** prezintă o performanță biologică deosebită care arată că metalul pur pare, într-o mare măsură, să fie inert atât *in vivo* cât și *in vitro*, având o solubilitate și o toxicitate scăzute. Răspunsul gazdelor locale este benign, caracterizat prin încapsulare vitală în țesuturile moi și osteo-integrarea frecventă, similar cu titanul, în țesutul dur. Tantalul metallic este un biomaterial promițător ale cărui aplicații au fost limitate din considerente de performanță tehnică și nu biologică. Studii recente de cultură celulară au caracterizat răspunsul osteoblastic la tantalul pur comercial, confirmând utilizarea sa ca material biocompatibil. El poate fi utilizat pentru o mare varietate de aplicații clinice ca: înlocuirea articulară, reconstrucție după rezecția tumorilor, tratamentul necrozat al capului femural și al coloanei vertebrale Tantalul care are o vizibilitate excelentă la raze X și o susceptibilitate magnetică scăzută este adesea utilizat pentru markerii de raze X pentru stenturi. Tantalul este considerat biocompatibil, fiind un element  $\beta$ -stabilizator care contribuie la micșorarea modulului de elasticitate [8 - 10].

**Titanul** este un element non-toxic pentru organismul uman, chiar și în cantități mai mari. Titanul este utilizat în aplicațiile medicale pentru multiple domenii specifice, cum ar fi: ortopedie, chirurgie cardiovasculară, oftalmologie, stomatologie, urologie, chirurgie estetică, neurologie, material de sutură pentru vindecarea rănilor, sisteme cu eliberare controlată a medicamentelor. Domeniul în care titanul este foarte utilizat este ortopedia, pentru care se fabrică la scară comercială proteze ortopedice de șold, proteze de umăr, șuruburi și plăcuțe ortopedice etc. Proprietățile aliajelor de titan, foarte importante pentru implanturile ortopedice, care le recomandă a fi preferate comparativ cu aliajele clasice, sunt: biocompatibilitate ridicată, modul de elasticitate longitudinal scăzut, rezistență bună la coroziune datorată stratului oxidic superficial format pe suprafața materialului, raportul densitate/rezistență mecanică foarte bun și asigurarea condițiilor bune de realizare a fenomenului de osteointegrare. O caracteristică importantă a titanului este rezistența la coroziune, care se datorează formării unui strat subțire de dioxid de titan la contactul cu mediul înconjurător (apă, acizi sau soluții de săruri), foarte aderent și compact, extrem de stabil, care îi conferă un comportament comparabil cu cel al platinei în cazul acțiunii mediilor chimice. Comportamentul biologic excelent al titanului, rezistența remarcabilă la coroziune și elasticitatea similară cu a osului uman justifică utilizarea sa crescută ca biomaterial și ca o componentă a dispozitivelor medicale și dentare [14 - 16].

**Zirconiul** și aliajele de zirconiu sunt utilizate pentru aplicații medicale, un aliaj Zr (Zr-2,5Nb) fiind utilizat pentru înlocuirea totală a genunchiului și șoldului, aplicații dentare etc. datorită rezistenței sale excelente la uzură. Straturile de oxid dense și aderente care se formează pe suprafața aliajului Zr contribuie la îmbunătățirea rezistenței la uzură. Zirconiul și aliajele sale se utilizează tot mai mult pentru aplicații biomedicale datorită celor două proprietăți unice ale acestora: 1) formarea unui strat intrinsec de tip apatit pe suprafețele lor în mediile corpului uman și 2) o mai bună compatibilitate cu diagnosticul de imagistică prin rezonanță magnetică (RMN)

datorită sensibilității lor magnetice scăzute, precum și biocompatibilitatea lor excelentă, proprietățile mecanice și rezistența la coroziune [12 - 13].

Biocompatibilitatea noului material metalic cu entropie ridicată a fost evaluată prin teste de viabilitate și proliferare 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 alveolele de testare celulară. 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). 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, atât în alveolele de control (în lipsa aliajului), cât și alveolele în care celulele au fost cultivate pe și în prezența aliajului, observându-se proliferarea celulară până la confluența de 100% a liniei de fibroblaste umane, atât în proximitatea aliajului, cât și pe suprafața acestuia, demonstrând astfel biocompatibilitatea materialului metalic din sistemul FeMoTaTiZr (fig. 4).

**Aliajul metalic cu entropie ridicată** din sistemul FeMoTaTiZr destinat aplicațiilor chirurgicale, constituit din elemente cu toxicitatea cât mai mică pentru organismul uman și care face obiectul invenției, prezintă concomitent duritate și tenacitate ridicate, fiind alcătuit din cinci elemente metalice de puritate avansată, având compoziția chimică situată în domeniile de valori, după cum urmează: Fe = 9,5 - 12,5 %, Mo = 19 - 22 %, Ta = 36 - 40 %, Ti = 9 - 11,5 %, Zr = 18 - 21 % cu densitatea de 10,8 - 12 kg/dm<sup>3</sup> și temperatura de topire de 2300 - 2400°C, material care înainte de tratamente termice (în stare turnată) prezintă valori medii ale microdurității de 694 HV<sub>0.5</sub>, iar după aplicarea unor tratamente termice specifice (încălzire până la 900°C, staționare pe palier 2 ore, călire în apă) prezintă o duritate asociată de 800 HV<sub>0.5</sub>, fiind obținut prin topire și omogenizare într-o instalație de retopire cu arc în vid sub atmosferă protectoare de argon.

**Tehnologia de obținere** a aliajului metalic cu entropie ridicată din sistemul FeMoTaTiZr destinat aplicațiilor chirurgicale este caracterizată prin aceea că materialele metalice utilizate pentru obținere Fe, Mo, Ta, Ti, Zr sunt de puritate cât mai avansată (peste 99,3 %), selectate și pregătite mecanic adecvat introducerii în instalația RAV (Retopire cu Arc în Vid), care asigură temperatura de lucru sub acțiunea arcului electric de minimum 3500°C, cu nivel de presiuni de 3x10<sup>-3</sup> mbari și apoi cu atmosferă de argon, cu calcul de încărcătură care ține cont de pierderile de elemente care apar în timpul procesului de elaborare, pierderi dependente de mărimea alveolei de lucru, de selecția (ordinea de adăugare) și de modul de lucru, ordinea de adăugare fiind Ti, Zr, Ta, Mo, Fe pentru crearea unei băi metalice capabilă să dizolve rapid elementele cu temperatură ridicată de topire.

De asemenea, prezenta invenție înlătură o parte a dezavantajelor pe care le au alte materiale similare, adăugând elemente și avantaje importante pentru domenii de solicitare complexă în condiții de uzură și oboseală, cum ar fi:

- Aliajul metalic realizat deține proprietăți concomitente de duritate și tenacitate ridicate, datorita compoziției chimice adecvate alcătuite din fracții echimolare ale elementelor componente, ajustate prin varietatea proporțiilor acestora și prin modalitățile de obținere;



- Materialul metalic rezultat permite obținerea în structură a unor durități, totuși accesibile prelucrărilor mecanice (circa 690 HV<sub>0.5</sub>), cu posibilitatea creșterii acestora prin aplicarea unor tratamente termice ulterioare la valori de circa 900 HV<sub>0.5</sub>;
- Alegerea instalației RAV pentru obținerea aliajului este dictată de temperatura de topire foarte mare a elementelor componente;
- Compoziția chimică poate fi foarte riguros controlată în cadrul procesului tehnologic de obținere a aliajului metalic în instalația RAV, prin utilizarea unor materiale metalice de puritate avansată;
- Prin utilizarea unor plăci de bază din cupru, cu profil corespunzător se pot realiza diferite forme metalice utilizabile în aplicații chirurgicale, cu prelucrări mecanice minime.
- Pierderile de materiale metalice sunt scăzute în instalația RAV sunt minime datorită specificității procedurii metalurgice.

**Un exemplu** de realizare a invenției este prezentat în cele ce urmează. Materialele metalice utilizate (Fe, Mo, Ta, Ti, Zr) de puritate înaltă (peste 99,3 %) sunt selectate și pregătite mecanic adecvat introducerii în alveolele plăcii de cupru a instalației RAV (fig. 1). Calculul de încărcătură ține cont de pierderile minime de elemente care apar în timpul obținerii aliajului (în principiu, sub 1% pentru fiecare element). Ordinea de adăugare a elementelor este Ti, Zr, Ta, Mo, Fe pentru crearea unei băi metalice capabilă să dizolve rapid elementele cu temperatură ridicată de topire. În instalație, prin vidări repetate cu ajutorul pompei de vid preliminar și a pompei de difuziune se creează un nivel de vid de circa  $3 - 5 \times 10^{-3}$  mbari, după care urmează o purjare a încărcăturii cu Argon 5.3 timp de 20 min. Urmează topirea încărcăturii metalice sub acțiunea arcului electric creat între electrodul de wolfram thoriat și aceasta, procesul desfășurându-se secvențial cu întoarceri repetate ale mini-lingourilor de minim 6 ori pentru omogenizarea deplină (fig. 2). După răcire, mini-lingourile sunt cântărite pentru determinarea scoaterii (eficiența procesului de elaborare) și trimise în laboratoare adecvate pentru efectuarea tratamentelor termice, determinarea proprietăților fizico-mecanice, de coroziune, biologice și micro structurale (fig. 3, 4).

**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. Geantă, V., Voiculescu, I. *Tratat de obținere a materialelor metalice biocompatibile*. Editura Printecg, București, 2018, p.628.
2. Chen Q., Thouas G.A. *Metallic implant biomaterials*, *Materials Science and Engineering R*, vol. 87, 2015, p. 1–57.
3. 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.
4. Breme, H.J., Helsen, J.A. *Selection of materials. Metals as Biomaterials*, John Wiley and Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, England, ISBN 0471 969354, 1998.

5. Williams D.F. On the nature of biomaterials. Elsevier Ltd., Biomaterials, Vol. 30, pp. 5897-5909, 2009.
6. Niinomi, M. Recent metallic materials for biomedical applications. Metallurgical and Materials Transactions, A 33, 2002, p. 477-486.
7. Bombac D.M., Brojan M., Fajfar P., Kosel F., Turk R. Review of materials in medical applications, Materials and Geoenvironment, vol.54(4), 2007, p. 471-499.
8. Bobyn, D., Poggie, R.A., Krygier, J.J., Cet, D.G. Lewallen, A.D., Hanssen, A.D., Lewis, J.R., Unger, A.S., O'Keefe, T.J., Christie, M.J., Nasser, S., Wood, J.E., Stulberg, S.D., Tanzer, M. Clinical Validation of a structural porous tantalum biomaterial for adult reconstruction. The journal of bone and joint surgery, Incorporated, 2004.
9. Bobyn, J.D., Stackpool, G.J., Hacking, S.A., Tanzer, M., Krygier, J.J. Characteristics of bone ingrowth and interface mechanics of a new porous tantalum biomaterial. The journal of bone and joint surgery, 1998.
10. Black, J. Biologic performance of tantalum. Clinical Materials, Volume 16, Issue 3, 1994, p.167-173.
11. Hermawan, H., Ramdan, D., Djuansjah, J.R.P., Metals for Biomedical Applications. IntecgOpen, DOI: 105772/19033, 2011.
12. Nomura, N. Zirconium alloys for Orthopedic Applications. Advanced in Metallic Biomaterials, p.215-221. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-46836-4\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-46836-4_9), Online ISBN978-3-662-46836-4.
13. Mehjabeen, A., Song, T., Xu, W., Tang, H.P., Qjan, M. Zirconium Alloys for Orthopaedic and Dental Applications. Advanced Engineering Materials. <https://doi.org/10.1002/adem.201800207>, 2018.
14. Gordin D.M., Gloriant T., Nemtoi Gh., Chelariu R., Aelenei N., Guillou A., Ansel D. Synthesis, structure and electrochemical behavior of a beta Ti-12Mo-5Ta alloy as new biomaterial, Materials Letters, 59, 2005, p. 2936 – 2941.
15. Oliveira NT.C., Guastaldi A.C. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications, Acta Biomaterialia 5, 2009, p. 399–405.
16. Junior J.R.S.M., Nogueira R.A., Oliveira de Araújo R., Donato T.A.G., Chavez V.E.A., Claro A.P.R.A., Moraes J.C.S.M., Buzalaf M.A.R., Grandini C.R. Preparation and Characterization of Ti-15Mo Alloy used as Biomaterial, Materials Research, vol.14(1), 2011, p.107-112.
17. 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).
18. 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>.
19. Voiculescu I., Geanta V., et al (2019) IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 572 012024. doi:10.1088/1757-899X/572/1/012024.

## Revendicări

1. **Aliaj metalic cu entropie ridicată** din sistemul FeMoTaTiZr destinat aplicațiilor chirurgicale, constituit din elemente cu toxicitatea cât mai mică pentru organismul uman și care face obiectul invenției, prezintă concomitent duritate și tenacitate ridicate, fiind alcătuit din cinci elemente metalice de puritate avansată, având compoziția chimică situată în domeniile de valori, după cum urmează: Fe = 9,5 – 12,5 %, Mo = 19 – 22 %, Ta = 36 – 40 %, Ti = 9 – 11,5 %, Zr = 18 – 21 % cu densitatea de 10,8 - 12 kg/dm<sup>3</sup> și temperatura de topire de 2300 – 2400°C, material care înainte de tratamente termice (în stare turnată) prezintă valori medii ale microdurității de 694 HV<sub>0.5</sub>, iar după aplicarea unor tratamente termice specifice (încălzire până la 900°C, staționare pe palier 2 ore, călire în apă) prezintă o duritate asociată de 800 HV<sub>0.5</sub>, fiind obținut prin topire și omogenizare într-o instalație de retopire cu arc în vid sub atmosferă protectoare de argon.

2. **Tehnologia de obținere** a aliajului metalic cu entropie ridicată din sistemul FeMoTaTiZr destinat aplicațiilor chirurgicale, caracterizată prin aceea că materialele metalice utilizate pentru obținere Fe, Mo, Ta, Ti, Zr sunt de puritate cât mai avansată (peste 99,3 %), selectate și pregătite mecanic adecvat introducerii în instalația RAV (Retopire cu Arc în Vid), care asigură temperatura de lucru sub acțiunea arcului electric de minimum 3500°C, cu nivel de presiuni de 3x10<sup>-3</sup> mbari și apoi cu atmosferă de argon, cu calcul de încărcătură care ține cont de pierderile de elemente care apar în timpul procesului de elaborare, pierderi dependente de mărimea alveolei de lucru, de selecția (ordinea de adăugare) și de modul de lucru, ordinea de adăugare fiind Ti, Zr, Ta, Mo, Fe pentru crearea unei băi metalice capabilă să dizolve rapid elementele cu temperatură ridicată de topire.



### Borderou de figuri



Fig. 1. Încărcătura metalică pe platanul de cupru al instalației RAV.

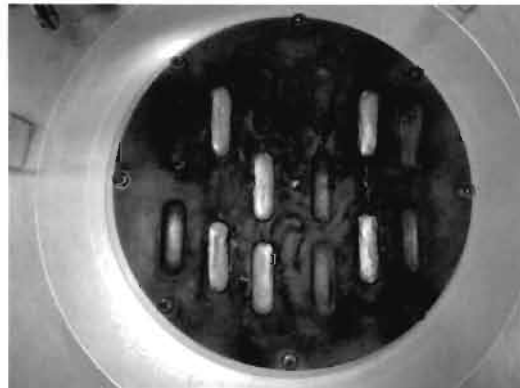


Fig. 2. Mini-lingouri din aliajul cu entropie ridicată FeMoTaTiZr.

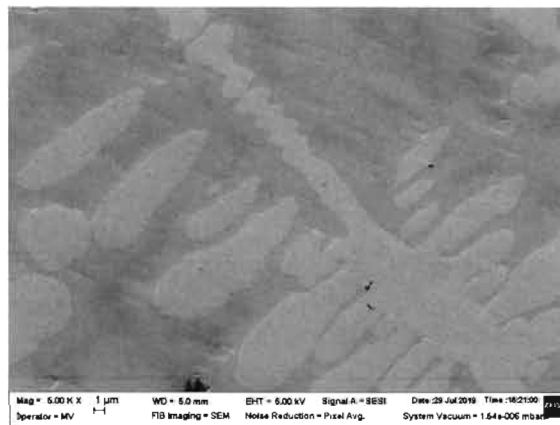


Fig. 3. Structură de turnare a aliajului metalic FeMoTaTiZr (x1000).



Fig. 4. Mini-lingouri din HEA FeMoTaTiZr pregătite pentru livrare.



Fig. 4. Viabilitatea, adeziunea și proliferarea celulelor stem mezenchimale izolate din țesut osos pe probele de aliaj FeMoTaTiZr în fluorescență (50x); fluorescență (100x) și contrast de fază (100x).