



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00712

(22) Data de depozit: 09/11/2020

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. 5/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• TSAKIRIS VIOLETA,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 18, BL. 23,
SC. B, ET. 4, AP. 66, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;

• TĂLPEANU DORINEL, ALEEA TERASEI,
NR.4, BL.E2, SC.2, AP.28, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IORDOC MIHAI, ALEEA TERASEI NR.4,
BL.E 2, SC.2, ET.1, SC.2, AP.28, SECTOR
4, BUCUREȘTI, B, RO;
• LUNGU MAGDALENA- VALENTINA,
BD.IULIU MANIU NR.65, BL.7 P, SC.7, ET. 2,
AP.211, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• MANTA EUGEN, STR.LIVIU REBREANU
NR.29, BL.M 36, SC.3, ET.7, AP.118,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI ALIAJ METALIC
BIODEGRADABIL PE BAZĂ DE Mg PENTRU IMPLANTURI
ORTOPEDICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor aliaje biodegradabile cu următoarea compoziție chimică exprimată în procente masice: 94,7...95% Mg, 5% Zn și 0...0,3% Mn, aliajele fiind utilizate pentru implanturi ortopedice sub formă de diverse accesorii metalice (șuruburi, plăci sau tije). Procedeu conform invenției constă în alierea mecanică timp de 5 ore, într-o moară planetară cu bile cu două porturi, a unui amestec format din pulberi elementale de Mg de puritate 99,8% din care 98, 4% au dimensiunea particulelor < 45 μm, pulberi de Zn de puritate 99,9% cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 44...105 μm și pulberi de Mn de puritate 99,95% cu dimensiunea particulelor < 44 μm, utilizând ca mediu de măcinare bile de oțel inoxidabil cu dimensiunile de 19, 15, 14, 12, 10 și 5 mm, cu un raport bile/masă pulberi de 10:1, cu o viteză de rotație de 300 rpm, în atmosferă de Ar și cu eter de petrol ca agent umed de măcinare, cu 5 minute pauză după 15 minute de aliere mecanică, atât în sensul acelor de ceasornic cât și în sens invers, pulberea nanocristalină

rezultată se usucă într-un glovebox în atmosferă de Ar, după care se introduce o cantitate de 3 g de pulbere compozită fără liant într-o matriță de grafit de înaltă densitate, între discuri de grafit de 0,4 mm grosime, așezate pe un poanson cilindric superior din grafit și pe altul inferior cu baza un cerc cu diametrul de 20 mm, poziționate într-o oală de grafit cu diametrul interior de 20, 8 mm căptușită cu folie de grafit de 0, 4 mm, matrița se plasează între piese de centrare tronconice din grafit, într-o instalație SPS, unde pulberea se presează în vid cu o presiune de 40 MPa, la o temperatură de 450°C timp de 5 minute, cu o viteză de încălzire de 100°C/min. și viteză de răcire de 100°C/min., la o durată de impuls de 2 ms, durată pauză impuls de 1 ms și cu pauză suplimentară de 6 ms la 12 impulsuri, obținându-se piese cilindrice cu diametrul de 20,03±0,1 mm și înălțimea de 5,09±0,1 mm.

Revendicări: 1
Figuri: 1



Procedeu de obținere a unui aliaj metalic biodegradabil pe bază de Mg pentru implanturi ortopedice

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor aliaje metalice biodegradabile pe bază de magneziu, constituite din amestecuri de pulberi nanocristaline compozite Mg-Zn-(Mn), pentru implanturi ortopedice.

Implanturile din aliaje metalice biodegradabile au cunoscut o dezvoltare intensă în ultimii ani, în principal, pentru depășirea celor două dezavantaje majore datorate utilizării implanturilor metalice permanente pe bază de titan, oțeluri inoxidabile sau aliaje cobalt-crom, și anume:

- apariția efectului de „stress shielding” (o barieră de distribuție uniformă a tensiunilor), datorită faptului că aceste metale sunt prea dure comparativ cu osul biologic în care sunt implantate, generând numeroase probleme clinice, de la scăderea calității structurii osoase, până la distrugerea și, în final, pierderea implantului metalic;

- necesitatea reintervențiilor chirurgicale, deoarece implanturile metalice permanente trebuiesc îndepărtate într-un interval de 1-2 ani de la prima intervenție chirurgicală, ceea ce înseamnă suferință pentru pacient și costuri suplimentare pentru sistemul de sănătate.

Aliajele metalice biodegradabile temporare, pe bază de magneziu, pot înlocui implanturile metalice permanente, ca urmare a caracteristicilor fizice și mecanice (densitate: 1,74-2,0 g/cm³; modul de elasticitate: 41-45 GPa, rezistența la compresiune: 200 MPa) asemănătoare cu ale țesutului osos [1] (densitate: 1,8-2,1 g/cm³ și modul de elasticitate: 3-20 GPa; rezistența la compresiune: 110 MPa), de biodegradare și viteza de coroziune controlată. Aceste implanturi oferă integritate mecanică care protejează osul, până la 12-18 săptămâni, înainte ca țesutul osos să se vindece [2], iar viteza de coroziune trebuie să fie mai mică de 0,5 mm/an, în fluidul corporal simulat de 37 ° C (SBF) [3].

Proprietățile mecanice și comportarea la coroziune a implanturilor biodegradabile pe bază de magneziu, depind de granulația microstructurală, existența fazelor secundare și absența defectelor structurale care sunt puternic influențate de metodele de procesare, dar și de compoziția chimică selectată, de cantitatea și tipul elementelor de aliere și de tratamentele termice aplicate [4, 5]. De exemplu, procesul de aliere al magneziului cu alte elemente determină îmbunătățirea rezistenței la coroziune, a biocompatibilității, precum și a caracteristicilor mecanice, motiv pentru care elementele potențiale de aliere a magneziului trebuie selectate cu foarte mare atenție [4, 6].

Sunt cunoscute procedee de obținere a acestor aliaje biodegradabile pe bază de Mg, și anume:

- prin flux clasic de elaborare **prin topire-turnare, în cuptoare cu inducție**, sub protecție de gaz inert, caz în care, există dezavantajul ca aliajele turnate să prezinte deseori neomogenități microstructurale, care au o influență negativă asupra proprietăților mecanice în sensul reducerii caracteristicilor de rezistență, precum și asupra comportării la coroziune, prin accelerarea coroziunii la limitele de graunți [4, 5, 7]. Pentru a se evita pierderea metalelor cu presiune ridicată de vaporizare, cum sunt Mg și Zn, acestea trebuie să fie sigilate în creuzeți de tantal, iar pentru prevenția oxidării, materialele biodegradabile sunt cântărite și sigilate în glovebox [8].

- **prin solidificare ultrarapidă**, procedeu care implică topirea de pulberi elementale în cuptoare cu inducție, sub flux de argon, după care aliajul rezultat este retopit prin topire cu inducție în tub de cuarț și injectat într-o lingotieră din Cu, racită cu apă. S-a constatat că sticlele metalice pe bază de Mg sunt de două sau de trei ori mai dure comparativ cu omoloagele lor cu structură cristalină și sunt rezistente atât la uzură, cât și la coroziune, iar față de materialele ceramice, au tenacitate și valori mai mari ale elasticității [9, 10]. Acest procedeu implică însă

processe complexe și de durată, cu pierderi de material și energie, precum și posibilitatea apariției de neomogenități microstructurale în lingouri, cu impact negativ asupra performanțelor mecanice și de coroziune.

- **prin metoda alierii mecanice (AM)**, în atmosferă de Ar. Comparativ cu procedeele de obținere a biomaterialelor pe bază de Mg prin topire-turnare, prin această metodă se pot îmbunătăți performanțele mecanice și de rezistență la coroziune a Mg pur. Metoda AM permite introducerea în aliajele de Mg a unor elemente de aliere ecologice, cum ar fi Ca, Mn, Zn, Sr, Si, Sn și Zr, în scopul dezvoltării de noi sisteme de aliaje. De asemenea, prin metoda alierii, au fost abordate și familii de aliaje din sistemele Mg-RE (Rare Elements) și Mg-Al, care sunt, de obicei, modificate pentru a satisface utilizarea biomedicală. Aliajele Mg-Al-Zn au fost, de exemplu, mulți ani cercetate intens la scară industrială. Însă, din moment ce Al este un element neurotoxic, nu se recomandă utilizarea aliajelor de Mg cu conținut de Al pentru aplicații biomedicale. Zincul este unul dintre elementele biodegradabile și netoxice, care implică sinteza diferitelor enzime din corpul uman și are acțiuni antiinflamatoare, așa cum s-a arătat în lucrările [11–13]. Pe de altă parte, Zn și Mg au aceeași structură cristalină hexagonal compactă [14]. Deși s-a demonstrat recent, că aliajul Mg-Zn prezintă potențial pentru astfel de aplicații, în majoritatea cercetărilor, în aliajele Mg-Zn fabricate prin metalurgia tradițională a pulberilor sau prin turnare, rămân încă faze reziduale, cum ar fi: $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} etc. [15-17]. Aceste faze secundare pot avea un rol important în creșterea proprietăților mecanice însă influența lor asupra comportării la coroziune este mai pregnantă, deoarece acționează ca un catod în raport cu matricea de magneziu și determină coroziune galvanică, care duce la coroziune localizată. Prin urmare, chiar dacă se asigură proprietățile mecanice corespunzătoare implantului, conținutul fazelor $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} [14], trebuie redus considerabil. Manganul nu afectează semnificativ proprietățile mecanice ale aliajelor de magneziu, totuși, îmbunătățește rezistența la coroziune prin transformarea fierului și a altor elemente metalice, în compuși intermetalici relativ inofensivi [18]. Metoda alierii prezintă o importanță deosebită în ceea ce privește adaptarea vitezei de coroziune (degradare) și îmbunătățirea biocompatibilității materialelor biodegradabile pe bază de Mg.

Obiectul invenției este găsirea unui procedeu, simplu și rapid, pentru realizarea unor aliaje biodegradabile pe bază de magneziu, cu microstructuri omogene, cu granulație fină și fără faze reziduale, având proprietăți fizico-mecanice și rezistență la coroziune ridicate, astfel încât să poată fi utilizate, sub formă de diverse accesorii metalice, pentru implanturi ortopedice.

- **procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie (SPS)**, prezintă nu numai capacitatea de densificare rapidă și de control a creșterii granulației, dar are și reacție metalurgică suficientă [19], fiind cea mai eficientă și mai convenabilă metodă pentru o mare varietate de metale, aliaje și compozite [20-22]. Este un procedeu modern de fabricație a materialelor biodegradabile, cu performanțe funcționale superioare, care permite obținerea oricărei compoziții, și densități apropiate de densitatea teoretică, precum și microstructuri care pastrează proprietățile inițiale ale componentelor [23-25].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor aliaje biodegradabile dintr-un amestec de pulberi nanocristaline compozite Mg-Zn-(Mn), cu performanțe îmbunătățite, printr-un procedeu de aliere mecanică (AM) – sinterizare în plasmă de scânteie (SPS), care pot fi utilizate ca implanturi ortopedice.

Procedeul conform invenției, rezolvă această problemă tehnică, prin aceea că, în scopul obținerii unor aliaje biodegradabile cu compoziții chimice 5% Zn și rest Mg sau cu 5% Zn și 0,3% Mn și rest Mg, în procente masice, cu performanțe superioare din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice și la coroziune, folosește pulberi elementale cu un grad ridicat de puritate și foarte

fine, de Mg (puritate min. 99,8 %, cu 1,6% dimensiuni de particule $> 45 \mu\text{m}$ și 98,4 % particule $< 45 \mu\text{m}$, pulbere de Zn (puritate min. 99,9 %, dimensiuni de particule cuprinse în intervalul 44-105 μm și pulbere de Mn (puritate min. 99,95 %, dimensiuni de particule $< 44 \mu\text{m}$, pulberi care se dozează în glovebox, în atmosferă de Ar, apoi se supun operației de aliere mecanică într-o moară planetară cu bile, cu două porturi, de asemenea, în atmosferă de Ar, dar și cu agent umed de măcinare (eter de petrol), la o viteză de rotație de 300 rpm și o durată efectivă de aliere mecanică de 5 h, în condițiile în care, în timpul procesului de AM a pulberilor, se folosesc bile din oțel austenitic de diametre diferite (19, 15, 14, 12, 10 și 5 mm) iar raportul de masă bile:pulberi este de 10:1, după care, amestecul de pulberi nanocristaline compozite rezultat, se introduce într-o matrită de grafit și se sinterizează în plasmă de scânteie, în vid (600 hPa), la o presiune de presare de 40 MPa, temperatura de 450°C și un palier de sinterizare de 5 minute, cu o viteză de încălzire de 100°C/min și viteză de răcire de 100°C/min, la o durată de impuls de 2 ms, durată pauză impuls de 1 ms și cu pauză suplimentară de 6 ms la 12 impulsuri.

Adăugarea a 0,3%Mn în aliajul Mg-5%Zn, în procente masice, conduce la o finisare a granulației și implicit, la durificarea matricei de magneziu (112 HV) și la o creștere nesemnificativă a vitezei de coroziune în soluție Ringer, aceasta fiind de ordinul a 0,3 mm/an.

Pentru aliajele Mg-5%Zn și Mg-5%Zn-0,3%Mn s-au obținut valori comparativ mari ale rezistențelor la polarizare (450,3...513,01 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), prin extrapolarea pantelor Tafel din măsurătorile de polarizare potențiodinamică, față de valorile rezistențelor la polarizare (294,7...309,6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) rezultate prin regresie circulară din diagramele Nyquist, ceea ce arată că, după testarea electrochimică a aliajelor în soluție Ringer, acestea dezvoltă filme pasive formate din produși de coroziune care frânează procesul și prezintă o stabilitate accentuată, tendință dovedită și de măsurătorile de variație a rezistenței la polarizare și a ratei de coroziune în timp. Astfel, la un conținut de Zn de 5% gr. se îmbunătățește semnificativ rezistența la coroziune a Mg prin faptul că, se obține o creștere importantă a rezistenței la polarizare (513,01 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) și în același timp, o scădere a curentului (27,34 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) și respectiv, a vitezei de coroziune (0,314 mm/an), comparativ cu valorile rezultate pentru aliajul Mg-5%Zn-0,3%Mn: 29,11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ și respectiv, 0,341 mm/an.

Procedeele conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- permite realizarea unor materiale biodegradabile pe bază de Mg pentru implanturi ortopedice, cu microstructură monofazică fină, de granulație nanometrică și cu caracteristici fizico-mecanice și rezistență la coroziune ridicate;
- permite realizarea, în mod concomitent, a proceselor de presare-sinterizare, prin tehnica sinterizării în plasmă;
- asigură un grad ridicat de densificare la un timp de sinterizare foarte scurt;
- permite viteze ridicate de încălzire și respectiv, de răcire, pentru materialul compactat și respectiv, pentru materialul sinterizat;
- conferă o activare suplimentară a procesului de sinterizare, ca urmare a unei scheme de impulsuri scurte, de curent continuu, datorită unor fenomene specifice (efect Joule, formare de plasmă, migrare de electroni, etc.), care se produc la contactul dintre particule, ceea ce permite lucrul la temperaturi și presiuni de presare mult mai mici față de cele rezultate din procesarea prin tehnici convenționale.
- este eficient datorită consumului energetic redus, având în vedere procesarea rapidă și încălzirea localizată;
- este un procedeu fiabil și prezintă siguranță în exploatare.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig.1, care reprezintă:

- fig.1 - Etapele fluxului tehnologic pentru obținerea aliajelor biodegradabile din sistemul Mg-Zn, cu și fără adaos de Mn, prin procedeul AM-SPS

Procedeul conform invenției, de realizare a aliajelor biodegradabile, conținând 94,7...95% Mg, 5% Zn și 0...0,3%Mn, în procente masice, urmărește etapele fluxului tehnologic din Fig. 1, folosește amestecuri mecanice foarte fine din pulberi elementale de Mg, de puritate ridicată (min. 99,8%), cu o dimensiune de particulă < 45 μm în proporție de 98,4% și o dimensiune de particulă < 45 μm în proporție de 98,4%, pulberi de Zn, de puritate 99,9% și cu o dimensiune de particulă cuprinsă în intervalul 44-105 μm , pulberi de Mn de puritate min. 99,95% și cu o dimensiune de particulă < 44 μm , care se supun procesului de AM, într-o moară planetară cu bile, cu două porturi, utilizând ca mediu de măcinare, bile din oțel inoxidabil de diametre diferite (19, 15, 14, 12, 10 și 5 mm), un raport de masa bile:pulberi de 10:1, o viteză de rotație de 300 rpm, în atmosferă de Ar și cu agent umed de măcinare (eter de petrol), cu 5 min pauza după fiecare 15 min de AM, atât în sensul acelor de ceasornic, cât și în sens invers acelor de ceasornic, la o durată efectivă de AM de 5 h. Pulberea nanocristalină compozită astfel rezultată, se scoate din incintele de măcinare ale morii, într-un glovebox, în atmosferă de Ar și după uscare, prin evaporarea eterului de petrol, se introduce o cantitate de pulbere compozită de 3 g, fără liant, în interiorul unei matrițe de grafit de înaltă densitate, între discuri de grafit de grosime 0,4 mm așezate pe un poanson cilindric superior din grafit și unul inferior cu bază cerc de diametru 20 mm, poziționate într-o oală de grafit, de diametru interior de 20,8 mm căptușită cu folie de grafit de grosime 0,4 mm, care asigură un contact electric bun și reducerea semnificativă a neomogenităților materialului procesat prin SPS, după care matrița se plasează pe piese de centrare tronconice din grafit, într-o instalație SPS, unde pulberea se procesează în vid (600 hPa), la o presiune de presare de 40 MPa, temperatura de 450 °C și un palier de sinterizare de 5 minute, cu o viteză de încălzire de 100°C/min și viteză de răcire de 100°C/min, la o durată de impuls de 2 ms, durată pauză impuls de 1 ms și cu pauză suplimentară de 6 ms la 12 impulsuri, obținându-se aliaje biodegradabile ușoare, pe bază de Mg, sub formă de piese cilindrice cu diametrul de 20,03±0,1 mm și înălțimea de 5,09±0,1 mm, cu aspect metalic, fără fisuri, fără incluziuni străine sau faze secundare, cu microstructuri omogene și granulație monofazică fină, cu valori ridicate ale durtății Vickers (95...112 HV) și cu valori ale densității de 1,77...1,78 g/cm³ și respectiv, ale modulului de elasticitate (36...46 GPa) apropiate de ale osului uman, precum și cu rezistența la coroziune ridicată în soluție Ringer (viteze la coroziune reduse de 0,314...0,341 mm/an).

Bibliografie

- [1]. Simay Erdibil, Serap Cesur, Rasim İpek, Mg/Zn composites produced by mechanical alloying and hot pressing and in-vitro biodegradation, *Journal of Engineering Sciences, Usak University Journal of Engineering Sciences*, 2(1) (2019), 22–38.
- [2]. Staiger MP, Pietak AM, Huadmai J and Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*, 27 (2006), pp. 1728–1734.
- [3]. Kokubo T and Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27 (2006), pp. 2907–2915.
- [4]. Bordbar-Khiabani A, Yarmand B and Mozafari M, Emerging magnesium-based biomaterials for orthopedic implantation. *Emerging Materials Research* 8(3) (2019), pp. 305–319.
- [5]. Ghasali E, Bordbar-Khiabani A, Alizadeh M et al. Corrosion behavior and in-vitro bioactivity of porous Mg/Al₂O₃ and Mg/Si₃N₄ metal matrix composites fabricated using microwave sintering process. *Materials Chemistry and Physics* 225 (2019), pp. 331–339.
- [6]. Gill P, Munroe N and Datye A (2013) Synthesis, characterization and mechanical properties of biodegradable magnesium alloys. *Emerging Materials Research* 2(1), pp. 45–52.
- [7]. Li N and Zheng Y (2013) Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review. *Journal of Materials Science & Technology* 29(6), pp. 489–502.
- [8]. F. Rosalbino, S. De Negri, A. Saccone, E. Angelini, S. Delfino-Bio-corrosion characterization of Mg–Zn–X (X 5 Ca, Mn, Si) alloys for biomedical applications, *J Mater Sci: Mater Med* 21 (2010), pp. 1091–1098.
- [9]. M.S. Dambatta, S. Izman, B. Yahaya, J.Y. Lim, D. Kurniawan, Mg-based bulk metallic glasses for biodegradable implant materials: A review on glass forming ability, mechanical properties, and biocompatibility, *J. Non. Cryst. Solids*. 426 (2015), pp. 110–115.
- [10]. Xuenan Gu, Yufeng Zheng, Shengping Zhong, Tingfei Xi, Junqiang Wang, Weihua Wang- Corrosion of, and cellular responses to Mg–Zn–Ca bulk metallic glasses, *Biomaterials* 31 (2010), pp. 1093–1103.
- [11]. C. Xiao, L. Wang, Y. Ren, Indirectly extruded biodegradable Zn-0.05wt.%Mg alloy with improved strength and ductility: in vitro, and in vivo, studies, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2018), pp. 1618–1627.
- [12]. Z. Tang, J. Niu, H. Huang, H. Zhang, J. Pei, J. Ou, Potential biodegradable Zn-Cubinary alloys developed for cardiovascular implant applications, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 72 (2017), pp. 182–191.
- [13]. Y. Hou, G. Jia, R. Yue, Synthesis of biodegradable Zn-based scaffolds using NaCl templates: relationship between porosity, compressive properties and degradation behavior, *Mater. Charact.* 137 (2018), pp. 162–169.
- [14]. Zeqin Cui, Weijian Li, Linxin Cheng, Dianqing Gong, Weili Cheng, Wenxian Wang,, Effect of nano-HA content on the mechanical properties, degradation and biocompatible behavior of Mg-Zn/HA composite prepared by spark plasma sintering, *Materials Characterization* 151 (2019), pp. 620–631.
- [15]. Y. Yan, Y. Kang, D. Li, K. Yu, T. Xiao, Q. Wang, Microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of porous Mg-6wt.%Zn scaffolds for bone tissue engineering, *J. Mater. Eng. Perform.* 27 (2018), pp. 970–984.

- [16]. S. Cai, T. Lei, N. Li, F. Feng, Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn alloys, *Mater. Sci. Eng. C* 32 (2012), pp. 2570–2577.
- [17]. S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial, *Acta Biomater.* 6 (2010), pp. 626–640.
- [18]. F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K. U. Kainer, R. Willumeit, *J. Curr. Opin. in Solid State Mater. Sci.* 12 (2008), pp. 63-72.
- [19]. C. Prakash, S. Singh, K. Verma, S.S. Sidhu, S. Singh, Synthesis and characterization of Mg-Zn-Mn-HA composite by spark plasma sintering process for orthopedic applications, *Vacuum* 155 (2018), pp. 578–584.
- [20]. P. Guo, Z. Cui, L. Yang, L. Cheng, W. Wang, B. Xu, Preparation of Mg/nano-HA composites by spark plasma sintering method and evaluation of different milling time effects on their microhardness, corrosion resistance, and biocompatibility, *Adv. Eng. Mater.* 19 (2017), pp. 276–281.
- [21]. L. Zhang, Z.Y. He, J. Tan, M. Calin, K.G. Prashanth, B. Sarac, Designing a multifunctional Ti-2Cu-4Ca porous biomaterial with favorable mechanical properties and high bioactivity, *J. Alloys Compd.* 727 (2017), pp. 338–345.
- [22]. O. Balci, U. Burkhardt, M.S. Schmidt, J. Hennick, M.B. Yağci, M. Somer, Densification, microstructure and properties of TiB₂ ceramics fabricated by spark plasma sintering, *Mater. Charact.* 145 (2018), pp. 435–443.
- [23]. Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *Journal of Materials Science*, Vol. 41 (2006), pp. 763–777
- [24]. R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Mat. Sci. Eng. R*, Vol. 63 (2009), pp. 127–287.
- [25]. M. Mulukutla, A. Singh, S.P. Harimkar, Spark Plasma Sintering for Multi-scale Surface Engineering of Materials, *JOM*, Vol. 62, Nr. 6 (2010), pp. 65–71.

Revendicare

Procedeu de obținere a aliajelor biodegradabile pe bază de magneziu, având compoziția 94,7...95% Mg, 5%Zn și 0...0,3%Mn, în procente masice, pentru a fi utilizate sub formă de diverse accesorii metalice, pentru implanturi ortopedice, **caracterizat prin aceea că**, în scopul obținerii de aliaje biodegradabile din sistemul Mg-Zn, cu și fără adaos de Mn, cu microstructuri omogene, granulație fină și fără faze reziduale, având proprietăți fizico-mecanice și rezistența la coroziune ridicate, se folosesc amestecuri mecanice foarte fine din pulberi elementale de Mg, de puritate ridicată (min. 99,8%), cu dimensiuni de particule < 45 μm în proporție de 98,4% și dimensiuni de particule < 45 μm în proporție de 98,4%, pulberi de Zn, de puritate 99,9% și cu dimensiuni de particule cuprinse în intervalul 44-105 μm, pulberi de Mn de puritate min. 99,95% și cu dimensiuni de particule < 44 μm, care se supun procesului de aliere mecanică, într-o moară planetară cu bile, cu două porturi, utilizând ca mediu de măcinare, bile din oțel inoxidabil de diametre diferite (19, 15, 14, 12, 10 și 5 mm), un raport de masă bile:pulberi de 10:1, o viteză de rotație de 300 rpm, în atmosferă de Ar și cu agent umed de măcinare (eter de petrol), cu 5 min pauză după fiecare 15 min de aliere mecanică, atât în sensul acelor de ceasornic, cât și în sens invers acelor de ceasornic, la o durată efectivă de aliere mecanică de 5 h. Pulberea nanocristalină compozită astfel rezultată, se scoate din incintele de măcinare ale morii, într-un glovebox, în atmosferă de Ar și după uscare, prin evaporarea eterului de petrol, se introduce o cantitate de pulbere compozită de 3 g, fără liant, în interiorul unei matrițe de grafit de înalta densitate, între discuri de grafit de grosime 0,4 mm așezate pe un poanson cilindric superior din grafit și unul inferior cu bază cerc de diametru 20 mm, poziționate într-o oală de grafit, de diametru interior de 20,8 mm căptușită cu folie de grafit de grosime 0,4 mm, care asigură un contact electric bun și reducerea semnificativă a neomogenităților materialului procesat prin SPS, după care matrița se plasează pe piese de centrare tronconice din grafit, într-o instalație SPS, unde pulberea se procesează în vid (600 hPa), la o presiune de presare de 40 MPa, temperatura de 450°C și un palier de sinterizare de 5 minute, cu o viteză de încălzire de 100°C/min și viteza de răcire de 100°C/min, la o durată de impuls de 2 ms, durată pauză impuls de 1 ms și cu pauză suplimentară de 6 ms la 12 impulsuri, obținându-se aliaje biodegradabile ușoare, pe bază de Mg, sub formă de piese cilindrice cu diametrul de 20,03±0,1 mm și înălțimea de 5,09±0,1 mm, cu aspect metalic, fără fisuri, fără incluziuni străine sau faze secundare, cu microstructuri omogene și granulație monofazică fină, cu valori ridicate ale durezzații Vickers (95...112 HV) și cu valori ale densității de 1,77...1,78 g/cm³ și respectiv, ale modulului de elasticitate (36...46 GPa) apropiate de ale osului uman, precum și cu rezistența la coroziune ridicată în soluție Ringer (viteze la coroziune foarte reduse de 0,314...0,341 mm/an).

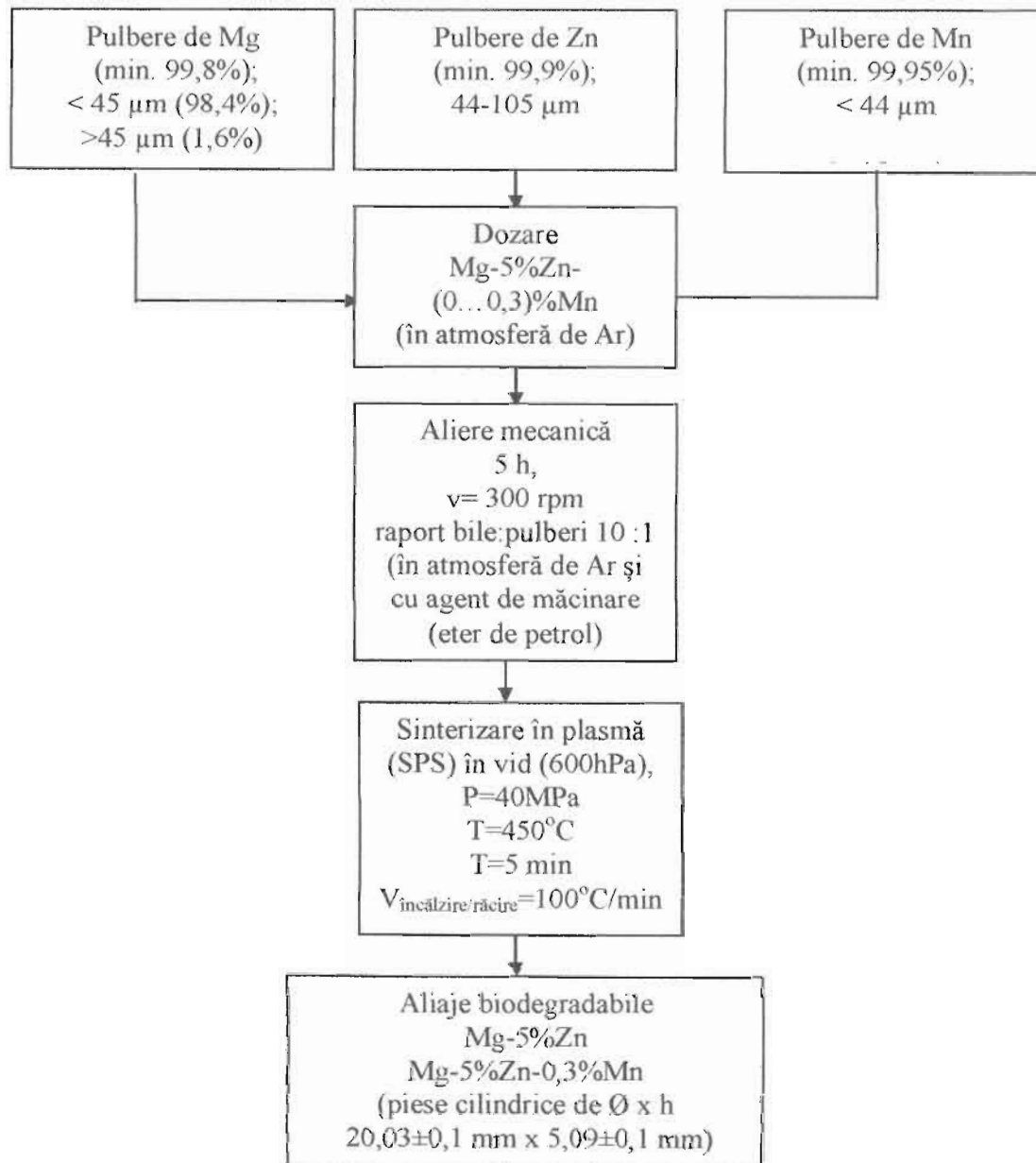


Figura 1