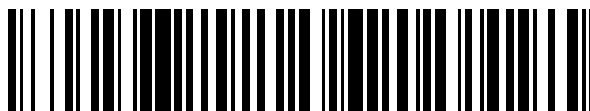


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 562**

51 Int. Cl.:

B22F 3/11 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2006** **E 06752700 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013** **EP 1888275**

54 Título: **Titanio, aleación de titanio y espumas de NiTi con alta ductilidad**

30 Prioridad:

07.06.2005 EP 05447131

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.12.2013

73 Titular/es:

**VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNOLOGISCH
ONDERZOEK (VITO) (100.0%)
BOERETANG 200
2400 MOL, BE**

72 Inventor/es:

**MULLENS, STEVEN;
THIJS, IVO;
COOYMANS, JOZEF y
LUYTEN, JAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 432 562 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Titanio, aleación de titanio y espumas de NiTi con alta ductilidad

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a titanio, aleación de titanio y espumas de NiTi con alta ductilidad, en particular para su uso en las estructuras biomédicas o de material compuesto. La invención se refiere también al uso de tales espumas como sustitución ósea o ayuda para la cicatrización.

Estado de la técnica

- 10 El titanio, aleaciones de titanio y NiTi se usan comúnmente por su alta relación resistencia / peso, su alta resistencia a la corrosión y módulo de elasticidad relativamente bajo, y su biocompatibilidad. Las propiedades mecánicas de las espumas Ti son muy similares a las propiedades del hueso y, por tanto, parece el material selecto para la sustitución ósea o ayuda a la cicatrización. Sin embargo, esta aplicación requiere espumas con alta ductilidad. La ductilidad se define más comúnmente como la capacidad de un material para deformarse fácilmente tras la aplicación de una fuerza de tracción, o como la capacidad de un material para resistir la deformación plástica sin quiebra, rotura o fractura. La ductilidad también se puede pensar en términos capacidad de doblar y
- 15 trituración. Los materiales dúctiles muestran una gran deformación antes de la fractura. La falta de ductilidad se denomina a menudo fragilidad.

El titanio es muy reactivo con una gran cantidad de compuestos si se calienta por encima de 300°C. Debido a la incorporación intersticial de elementos como N, O, C o H en el Ti, se obtiene una espuma frágil, que carece de resistencia y ductilidad (o propiedades de fatiga insuficientes) para servir como sustituto óseo de alta calidad.

- 20 Algunos procedimientos de fabricación de estas espumas metálicas requieren grandes cantidades relativas de materiales orgánicos (que se utilizan como aditivos en la preparación de suspensiones o que sirven como moldes para la estructura porosa como por ejemplo, en la técnica de réplica de poliuretano). Como tal, la contaminación residual de elementos como N, O, C o H será mucho mayor, lo que resulta en una fragilización de la espuma metálica. Los valores de ductilidad típicos para espumas Ti fabricadas por la técnica de réplica de poliuretano son de aproximadamente el 3 % de deformación.
- 25

- Por otro lado, la baja contaminación con N, O, C y por lo tanto la alta ductilidad puede verse como una consecuencia del uso del procedimiento de colada en gel como el procedimiento de conformación. El documento EP 1329439 divulga un procedimiento para producir espumas metálicas, en el que se proporciona una suspensión metálica adecuada, que comprende un formador de biogel. La suspensión se moldea para dar una forma
- 30 predefinida como una estructura de espuma, que posteriormente se seca, calcina y sinteriza.

Se sabe por el documento US 2005/048193 producir un artículo de metal poroso proporcionando una espuma polimérica, impregnando la espuma con una suspensión de partículas de metal, secando la espuma impregnada, seguido de pirólisis en presencia de partículas de hidruro metálico.

- 35 Se sabe por el documento US 5846664 producir un componente de metal poroso mediante la preparación de una suspensión coloidal que comprende un polvo metálico que tiene un tamaño de partícula inferior a 300 µm, en mezcla con un aglutinante, un plastificante y un disolvente. La suspensión coloidal se moldea para dar una hoja delgada y se seca para formar una cinta que tiene una alta resistencia verde. Se coloca una serie de cintas en capas y se compactan para producir la laminación. El cuerpo verde resultante se piroliza después para quemar los compuestos orgánicos a una velocidad predeterminada incrementada por etapas a temperaturas entre 300°C y
- 40 600°C, durante un tiempo que varía entre 8 y 24 horas. Después se sinteriza adicionalmente a temperaturas entre 700°C y 1400°C para formar el componente de metal.

- El documento US 2005/0260093 desvela un procedimiento de fabricación de un objeto poroso, en el que un polvo, un aglutinante y un compuesto de formación de poros se mezclan para proporcionar una composición capaz de fluir, que se gelifica a continuación en un molde para formar un objeto de material compuesto. El objeto de material
- 45 compuesto se calienta a una temperatura y durante un tiempo eficaz para la eliminación de al menos una cantidad de compuesto formador de poros para proporcionar un objeto sinterizado que tiene porosidad interna.

Objeto de la invención

La presente invención tiene como objeto proporcionar un procedimiento de producción de Ti, aleación de Ti y de espumas de NiTi con alta ductilidad.

- 50 La presente invención también está dirigida a proporcionar Ti, aleación de Ti y espumas de NiTi con alta ductilidad, alta porosidad (>70% de porosidad total). Preferiblemente, se debería lograr una deformación plástica mínima del

10 % sin rotura desgarro ni fractura.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricación de Ti, aleación de Ti o espumas de NiTi con alta ductilidad, en el que la estructura metálica se puede deformar más del 10 % en la compresión sin fractura, que comprende las etapas de:

- Preparación de una suspensión en polvo de un polvo de Ti, NiTi o aleación de Ti,
- Llevar dicha suspensión en polvo a una forma deseada por colada en gel para formar un artefacto verde,
- Una etapa de calcinación en la que dicho artefacto verde se calcina, y
- Sinterización de dicho artefacto,

caracterizado porque dicha etapa de calcinación comprende una etapa de calentamiento lento en el que dicho artefacto verde se calienta a una velocidad inferior o igual a 20°C / hora a una temperatura entre 400°C y 600°C y porque el polvo de Ti, Ni-Ti o aleación de Ti tiene un tamaño de partícula inferior a 100 µm.

Preferiblemente, dicha etapa de calcinación se realiza la bajo una atmósfera inerte o a una presión inferior a 10⁻³ mbar.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención puede comprender además una etapa de presinterización que comprende el calentamiento del artefacto hasta que se alcanza una temperatura de entre 900°C y 1000°C. También puede comprender una etapa de sinterización que comprende el calentamiento lento del artefacto a una temperatura entre 1200°C y 1500°C, y mantener dicho artefacto a dicha temperatura durante un período de tiempo predeterminado.

En una realización preferida, el polvo comprende menos del 0,03% en peso de C, menos del 0,8% en peso de O, menos del 0,5% en peso de N, menos del 0,1% en peso de Fe y menos del 0,1% en peso de Si.

La suspensión en polvo se lleva a la forma deseada usando colada en gel.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a la alta ductilidad de Ti, aleación de Ti o espumas de NiTi con alta porosidad, con una densidad teórica de menos del 30%. Alta ductilidad significa que estas espumas de Ti se pueden deformar en la compresión en más del 10%. Una cierta plasticidad es un requisito mínimo para los implantes de soporte de carga.

Breve descripción de los dibujos

La Fig 1 representa un diagrama de flujo del procedimiento general de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 2 representa los efectos del chorro de arena sobre la superficie de una espuma de Ti que se fabricó de acuerdo con la presente invención. La superficie del artefacto se muestra antes (fig. 2 a) y después (fig. 2 b) de la operación con chorro de arena.

La Fig. 3 muestra una distribución de tamaño de poro típico de una estructura de espuma de Ti obtenida por colada en gel de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 4 muestra la relación entre esfuerzo y deformación para varias temperaturas de sinterización de una espuma de acuerdo con la presente invención y se compara con las de una espuma de Ti fabricada por medio de la técnica de réplica de PU.

La Fig. 5 muestra el efecto memoria de forma de una estructura de espuma de NiTi obtenida de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Una descripción más detallada de la presente invención se presenta por medio de ejemplos y figuras. El procedimiento general de acuerdo con la presente invención se da en la figura 1.

La suspensión en polvo se prepara mezclando agua y polvo de Ti (o polvo de una aleación de Ti tal como Ti6Al4V, o polvo de NiTi), con un volumen de polvo entre el 20% y el 50% en volumen) con aditivos tales como agentes dispersantes y adyuvantes gelificantes. El experto conoce bien con estos aditivos y puede preparar fácilmente una suspensión en polvo adecuada de acuerdo con esta primera etapa del procedimiento, adecuado para el

procedimiento de formación por colada en gel. También, la viscosidad de la suspensión se puede adaptar fácilmente al intervalo deseado adecuado para la colada en gel. A continuación están los ejemplos de adyuvantes gelificantes y otros aditivos, que pueden ser usados para la obtención de una suspensión estable de Ti, aleación de Ti o NiTi de acuerdo con los procedimientos conocidos tal como se presenta en la etapa de formación de la figura 1:

Adyuvantes gelificantes:

- Gelatina
- Agarosa
- Otros hidrocoloides o bioaglutinantes (pectinas, almidón, xantana, carragena, etc.)

Otros aditivos

- Derivados de la celulosa (por ejemplo, hidroxipropil metilcelulosa)
- Alginato y sus derivados
- Agentes de dispersión (tales como Targon TM 1128, DarvanC TM, etc.)
- Agentes espumantes

Con el fin de obtener una suspensión adecuada para el procedimiento de acuerdo con la presente invención, el tamaño de partícula del polvo metálico debería ser inferior a 100 μm , la forma de la partícula debe ser esférica o irregular (dependiendo en el procedimiento de molienda) y de alta pureza, con menos del 0,03% en peso de C, menos del 0,8% en peso de O, menos del 0,5% en peso de N, menos del 0,1% en peso de H, menos del 0,1% en peso de Fe y menos del 0,1% en peso de Si. El tamaño de partícula del polvo de Ti tiene que estar entre 10 μm y 100 μm por los siguientes motivos:

El polvo de Ti con tamaño de partícula inferior a 10 μm tiene una cantidad muy alta de oxígeno (TiO_2 en su superficie), por otro lado, este tipo de polvos de Ti son demasiado piróforos para facilitar la manipulación. El polvo de Ti con tamaño de partícula superior a 100 μm da problemas en la preparación de la suspensión ya que se produce la sedimentación de la suspensión.

La colada en gel con hidrocoloides o bioaglutinantes en forma de agente gelificante produce una estructura altamente porosa (70–90% de la densidad teórica), una red de poros abiertos en la que las dimensiones de los poros varían entre 50 μm y 100 μm (dependiendo de la suspensión en polvo y los parámetros del procedimiento tales como el tipo y cantidad de agente de formación de espuma, viscosidad de la suspensión, procedimiento de formación de espuma, etc.) y una alta interconectividad.

La etapa de calcinación se realiza preferiblemente en dos etapas. En la primera etapa, se obtiene un calentamiento lento (máximo 20°C por hora) hasta una temperatura de 400°C a 600°C (preferiblemente menos de 500°C). Se tiene que evitar una velocidad de calcinación demasiado elevada:

– Evita el resquebrajamiento del producto verde.

– Se minimizan los residuos de carbono porque la absorción de carbono por parte de la estructura de Ti está directamente relacionada con su fragilidad.

De forma ventajosa, esto se realiza bajo atmósfera inerte tal como argón o a baja presión (mínimo de 10^{-3} mbar). Durante esta primera etapa, la mayoría del material orgánico presente se quemará de inmediato.

La segunda etapa de la etapa de calcinación es una etapa de presinterización hasta que se alcanza una temperatura de 900°C a 1000°C. Esto da como resultado una estructura en la que las partículas de polvo de Ti ya comienzan a sinterizar juntas, permitiendo la manipulación de la estructura. Preferiblemente, esta etapa se lleva a cabo bajo un vacío de al menos 10^{-4} mbar sobre una placa de Mo o sobre un sustrato Y_2O_3 – (recubierto).

A continuación, la estructura obtenida se sinteriza colocándola sobre tiras o rollos (recubiertos) de Y_2O_3 o Mo, permitiendo una contracción adicional de la estructura. Una vez más, se usa un vacío alto de más de 10^{-4} mbar se utiliza. Si es necesario, la espuma de Ti puede ser co – sinterizada a una estructura de Ti densa.

De forma opcional, se puede usar una etapa de trabajo en caso de que sea necesario para eliminar, por ejemplo, zonas de reacción situadas en los puntos de contacto con el material de soporte de Mo o cuando se desean otras correcciones de estructura (por ejemplo, aserrado).

Además, una operación de chorro de arena puede ser útil para eliminar aún más las ventanas de poro semi – cerradas en la superficie del artefacto. El resultado de tal operación de chorro de arena se puede ver en la figura 2.

Ejemplos

1. Estructura de espuma de Ti obtenida por colada en gel:

- 5 Se preparó una suspensión usando 300 g de Ti (Cerac; pureza al 99,5%, malla –325), 201 g de H₂O, 6,4 g de Agar (3,18% en H₂O), 6 g de Tergitol TMN10 (2% en Ti), 3 g de Triton (1% en Ti) y 0,36 g de alginato de amonio (0,18% en H₂O). Se mezcla durante 6 minutos a 70°C para obtener una espuma fluida. La espuma se echa en un molde y se enfría hacia abajo hasta que se gelifica la estructura. Después de desmoldar, la estructura se seca a presión atmosférica y temperatura ambiente.
- 10 A continuación, la estructura se calcina (10^{–3} mbar, 20°C / h a 500°C, isoterma de 2 horas, en presencia de metal Zr) y se sinteriza (10^{–4} mbar, 5°C / min a 1200°C – 1500°C, isoterma de 2 horas). Se obtiene una espuma de Ti de estructura abierta con tamaño de poro entre 50 µm y 1000 µm. En la figura 3 se muestra la distribución típica de tamaño de poro. En la figura 4 se presenta la influencia de la temperatura de sinterización en la curva de esfuerzo–deformación de espumas de Ti coladas de gel. A modo de comparación, se presenta la curva de esfuerzo–deformación para espumas de Ti fabricadas por la técnica de poliuretano, mostrando la gran diferencia en la ductilidad entre las 2 técnicas. Los ensayos se realizaron en espumas de Ti, cortadas en cilindros de diámetro 16 mm y una altura de 20 mm, comprimidas en una máquina Instron convencional, con una velocidad de compresión de 2mm/min.
- 15

Las propiedades de las estructuras que se pueden obtener son (dependiendo de la temperatura de sinterización):

20	Módulo de elasticidad (GPa)
	1500°C 2,5
	1425°C 2,1
	1350°C 1,8
	1250°C 1,5
25	Superficie específica (m ² /g)
	1500°C 0,7
	1250°C 1,3
	Porosidad (%DT)
	1500°C 70%
30	1250°C 75%

Como se puede observar a partir de las curvas de esfuerzo–deformación, se obtiene una deformación superior al 10%.

2. Espumas de TiAl64V

- 35 Se preparó una suspensión de Ti–6Al–4V, de forma similar a la composición en el ejemplo 1, usando un polvo de Ti–6Al–4V con una distribución de tamaño de partícula similar. Después de la colada en gel y la sinterización, las muestras cilíndricas se cortaron y se comprimieron (condición similar a la del ejemplo 1: dimensiones de la muestra: diámetro de 16 mm y altura de 20 mm, los ensayos se realizaron en un equipo Instron usando una velocidad de compresión de 2 mm / min). Para una densidad de espuma del 17% de la densidad teórica, esfuerzo de compresión fue 34 MPa y se podría obtener una deformación de más del 24%.

40 3. Espumas de NiTi

NiTi también se puede utilizar para la producción de espumas. Un ejemplo es una espuma de NiTi creada con la técnica de colada en gel.

- Se usó Calorimetría por Barrido Diferencial (DSC, TA Instruments 2920) para medir el efecto memoria de forma de una espuma como tal. La temperatura de transición se desprende de la Figura 5. Estos materiales son muy prometedores para aplicaciones biomédicas ya que las transiciones se producen a la temperatura del cuerpo.
- 45

La existencia de este Efecto Memoria de Forma (SME) y el pico de transición marcado en el perfil de la DSC que se podría demostrar es una prueba indirecta de una contaminación baja de O, N, C.

Dicha contaminación baja como propiedad específica del procedimiento de colada en gel, dará como resultado una alta ductilidad, aún más mejorada por la pseudo-elasticidad de la aleación utilizada.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de Ti, aleación de Ti o espuma de NiTi de alta ductibilidad, que significa que la espuma metálica se puede deformar más del 10% en compresión sin fractura, que comprende las etapas de:

- 5 • Preparación de una suspensión en polvo de polvo de Ti, NiTi o aleación de Ti,
- Llevar dicha suspensión en polvo a una forma deseada por colada en gel para obtener un artefacto verde,
- Una etapa de calcinación en la que dicho artefacto verde se calcina, y
- una etapa de sinterización en la que dicho artefacto se sinteriza,

10 **caracterizado porque** dicha etapa de calcinación comprende una etapa de calentamiento lento en la que dicho artefacto verde se calienta a una velocidad inferior o igual a 20°C / hora a una temperatura entre 400°C y 600°C y **porque** el polvo de Ti, NiTi o aleación de Ti tiene un tamaño de partícula inferior a 100 µm.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de calcinación se realiza bajo una atmósfera inerte.

15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha etapa de calcinación se realiza a una presión menor de 10⁻³ mbar.

4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además una etapa de presinterización entre el etapa de calcinación y la etapa de sinterización, que comprende calentar el artefacto hasta que se alcanza una temperatura de entre 900°C y 1000°C.

20 5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa de sinterización comprende el calentamiento lento del artefacto a una temperatura entre 1200°C y 1500°C, y mantener dicho artefacto a dicha temperatura durante un período de tiempo predeterminado.

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polvo comprende menos del 0,03% en peso de C, menos del 0,8% en peso de O, menos del 0,5% en peso de N, menos del 0,1% en peso de Fe y menos del 0,1 % en peso de Si.

25 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que da como resultado Ti, aleación de Ti o espumas de NiTi con porosidades entre el 60% y el 95% y con tamaños de poro entre µm 50 hasta 1000 µm.

8. Ti, aleación de Ti o espuma de NiTi de ductilidad alta con una densidad teórica meno del 30% y el tamaño de poro entre 50 µm y 1000 µm, que se pueden deformar en compresión en más del 10%.

30

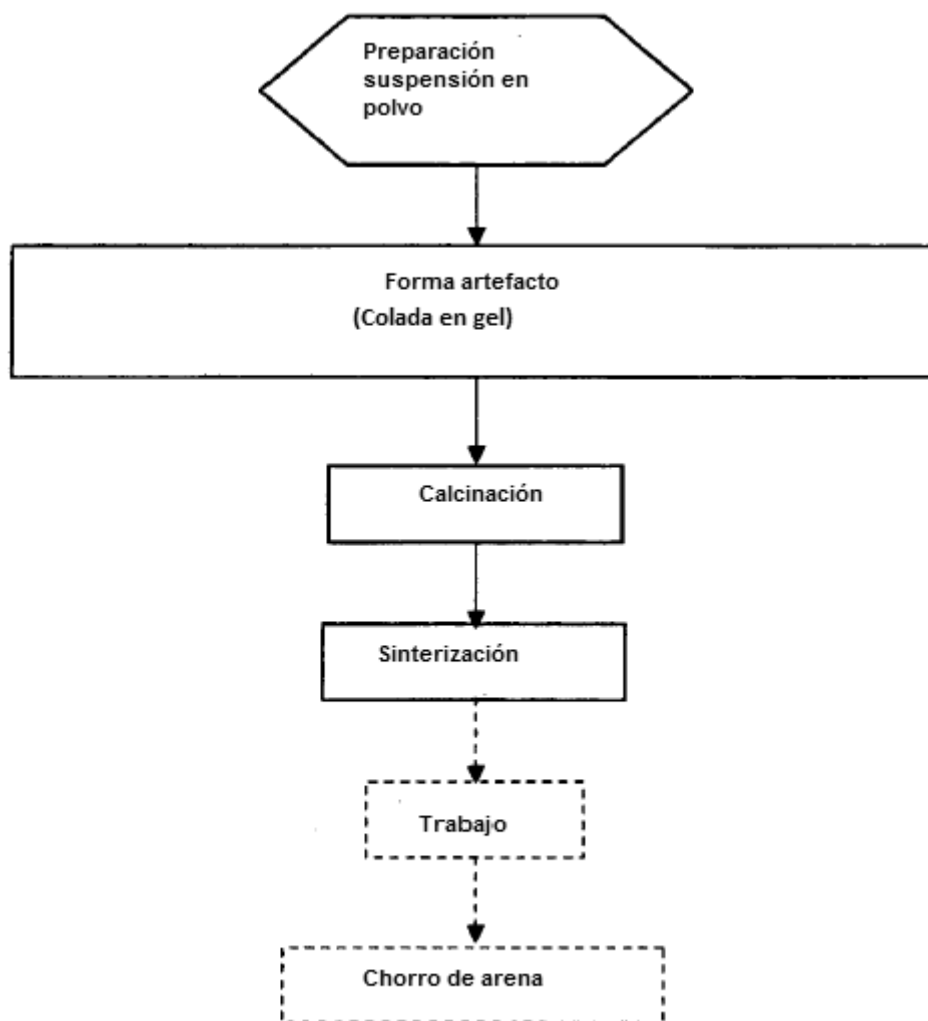


Fig. 1

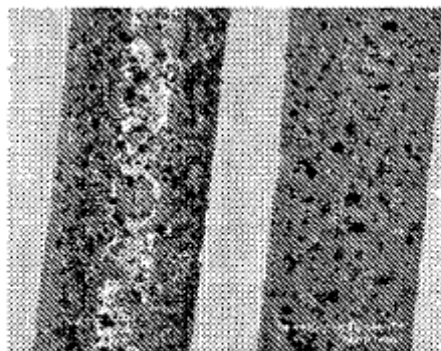


Fig. 2 a Fig. 2 b

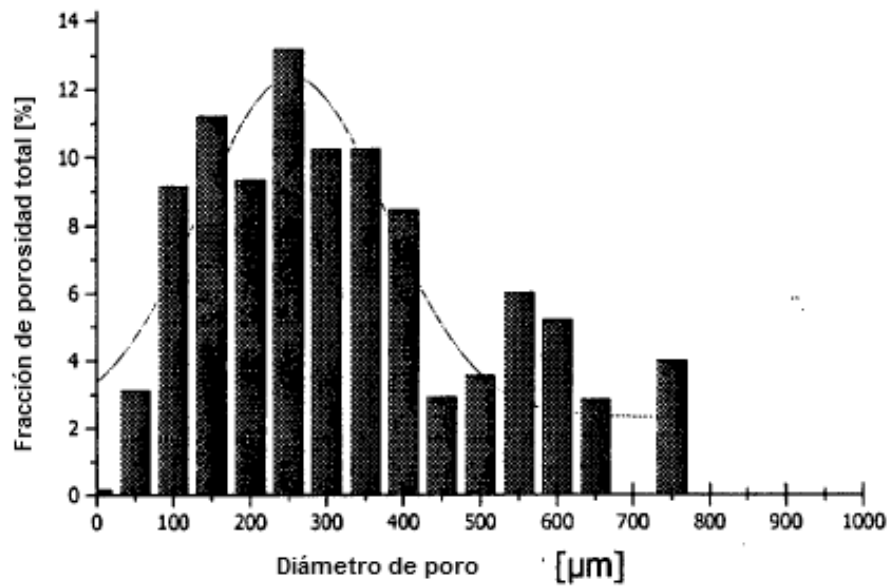


Fig. 3

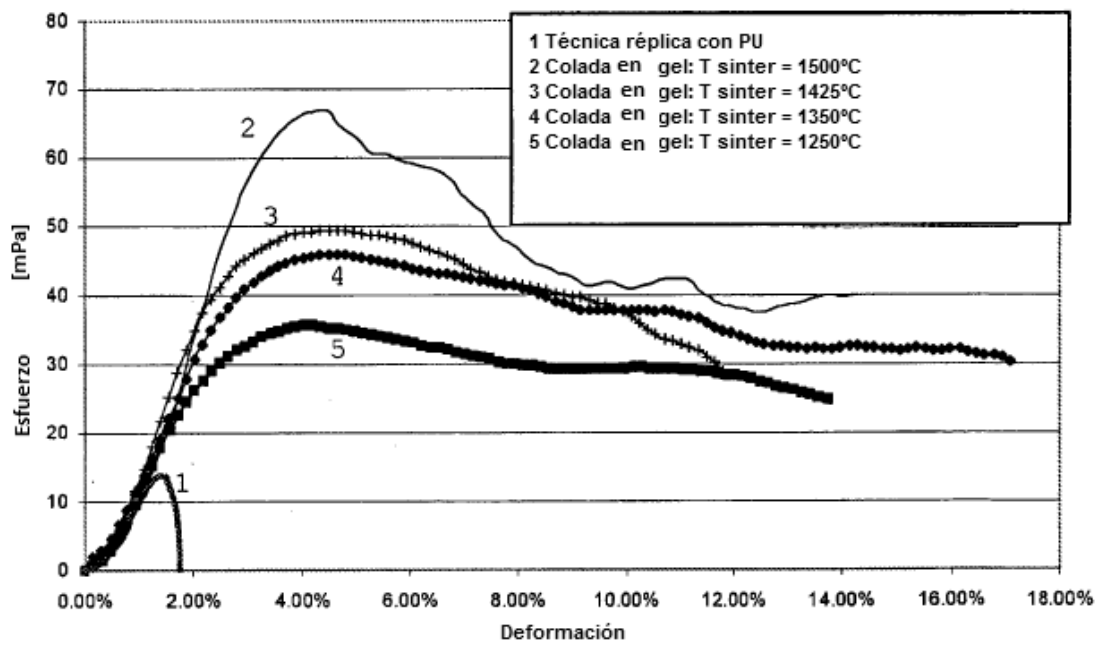


Fig. 4

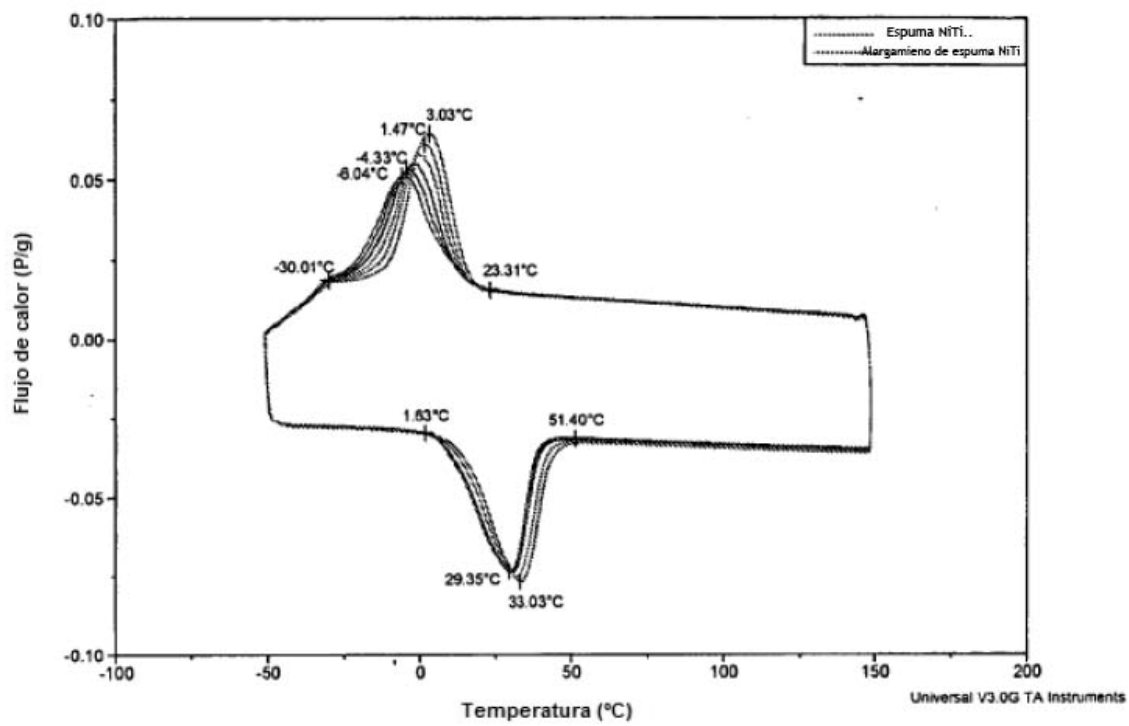


Fig. 5