

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 666**

51 Int. Cl.:

A61L 27/10	(2006.01)
A61L 27/04	(2006.01)
A61L 27/30	(2006.01)
A61F 2/32	(2006.01)
A61F 2/38	(2006.01)
A61F 2/44	(2006.01)
A61F 2/28	(2006.01)
A61F 2/30	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2006 PCT/US2006/043838**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2007 WO07078427**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2006 E 06827723 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 1968493**

54 Título: **Implante médico endurecido por difusión**

30 Prioridad:

15.12.2005 US 750557 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2017

73 Titular/es:

**SMITH & NEPHEW, INC. (100.0%)
1450 BROOKS ROAD
MEMPHIS, TN 38116, US**

72 Inventor/es:

**PAWAR, VIVEK;
JANI, SHILESH, C. y
WEAVER, CAROLYN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 606 666 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

Implante médico endurecido por difusión

Campo técnico

5 La presente invención está relacionada con una nueva composición de circonio oxidado endurecido por difusión. La nueva composición tiene aplicación, por ejemplo, en superficies articuladas y no articuladas de implantes médicos. La presente invención también está relacionada con implantes ortopédicos que comprenden la nueva composición, métodos para hacer la nueva composición, y métodos para hacer implantes médicos que comprenden la nueva composición. Si bien la presente composición de implante es útil en aplicaciones blando-sobre-duro (p. ej., un componente de implante médico de la presente invención articulado contra polietileno), la presente invención también abarca el uso de esta nueva composición de implante médico en aplicaciones duro-sobre-duro (p. ej., la presente composición articulada contra sí misma o contra otros materiales y cerámicas duros) en un implante de cadera, rodilla, espinal, u otro.

Antecedentes de la invención

15 Los materiales de implante médico, en particular materiales de implante ortopédico, deben combinar alta fortaleza, resistencia a corrosión y compatibilidad con tejido. La longevidad del implante es de importancia primordial especialmente si el receptor del implante es relativamente joven porque es deseable que el implante funcione toda la vida de un paciente. Como ciertas aleaciones metálicas tienen la fortaleza mecánica y biocompatibilidad requeridas, son candidatos ideales para la fabricación de prótesis. Estas aleaciones incluyen acero inoxidable 316L, aleaciones de cromo-cobalto-molibdeno (Co-Cr), aleaciones de titanio y más recientemente aleaciones de circonio que han demostrado ser los materiales más adecuados para la fabricación de prótesis que aguantan carga y que no aguantan carga.

20 Con este fin, implantes ortopédicos de circonio oxidado han demostrado reducir significativamente el desgaste de polietileno. El uso de superficies de óxido endurecidas por difusión tales como circonio oxidado en aplicaciones ortopédicas fue demostrado primeramente por Davidson en la patente de EE. UU. n.º 5.037.438. Se han hecho intentos previos por producir recubrimientos de circonio oxidado en piezas de circonio con el propósito de aumentar su resistencia a la abrasión. Un proceso de este tipo se describe en la patente de EE. UU. n.º 3.615.885 de Watson, que describe un procedimiento para desarrollar capas de óxido gruesas (hasta 0,23 mm) sobre Zircaloy 2 y Zircaloy 4. Sin embargo, este procedimiento tiene como resultado cambios dimensionales significativos especialmente para piezas que tienen un grosor inferior a aproximadamente 5 mm, y la película de óxido producida no exhibe especialmente alta resistencia a la abrasión.

25 La patente de EE. UU. n.º 2.987.352 de Watson describe un método para producir un recubrimiento de óxido azul-negro sobre piezas de aleación de circonio con el propósito de aumentar su resistencia a la abrasión. La patente de EE. UU. n.º 2.987.352 y la patente de EE. UU. n.º 3.615.885 producen un recubrimiento de óxido de circonio sobre aleación de circonio por medio de oxidación con aire. La patente de EE. UU. n.º 3.615.885 continúa la oxidación en aire tiempo suficiente como para producir un recubrimiento beis de mayor grosor que el recubrimiento azul-negro de la patente de EE. UU. n.º 2.987.352. Este recubrimiento beis no tiene la resistencia al desgaste del recubrimiento azul-negro y así no es aplicable a muchos componentes en los que hay dos caras de trabajo con mucha proximidad. El recubrimiento beis se desgasta más rápidamente que el recubrimiento de óxido azul-negro con la formación resultante de partículas de circonio oxidado y la pérdida de la integridad de la superficie de circonio oxidado. Con la pérdida de la superficie de óxido el metal circonio se expone luego a su ambiente y puede llevar al transporte de iones de circonio al ambiente adyacente.

30 Los recubrimientos azul-negro tienen un grosor que es inferior al del recubrimiento beis, aunque la dureza del recubrimiento azul-negro es mayor que la del recubrimiento beis. Este recubrimiento de óxido azul-negro más duro se presta mejor a superficies tales como dispositivos protésicos. Aunque el recubrimiento azul-negro es más resistente a la abrasión que el recubrimiento beis, es un recubrimiento relativamente delgado. Por lo tanto es deseable producir composiciones nuevas y mejoradas que mantengan las propiedades deseables de los recubrimientos azul-negro de la técnica anterior (por ejemplo, mayor resistencia a la abrasión).

35 Como se ha tratado anteriormente, la patente de EE. UU. n.º 5.037.438 de Davidson describe un método para producir prótesis de aleación de circonio con una superficie de circonio oxidado. La patente de EE. UU. n.º 2.987.352 de Watson describe un método para producir apoyos de circonio con una superficie de circonio oxidado. El recubrimiento de óxido producido no siempre es de grosor uniforme y la no uniformidad reduce la integridad de la cohesión entre la aleación de circonio y la capa de óxido y la integridad de la cohesión dentro de la capa de óxido. Patente de EE. UU. 2.987.352 y patente de EE. UU. n.º 5.037.438.

40 En las patentes de EE. UU. n.ºs 6.447.550; 6.585.772, US2004/122524 y US 7.473.278, Hunter, et al. describe métodos para obtener un recubrimiento de circonio oxidado de grosor uniforme. Hunter enseña que eso se obtiene aplicando técnicas de tratamiento preoxidación y por manipulación de la microestructura de sustrato. El uso de la capa de óxido de grosor uniforme tiene como resultado el aumento de resistencia a la corrosión por la acción del fluidos corporales así como otros beneficios y es biocompatible y estable toda la vida del receptor.

Las superficies de circonio oxidado de Davidson y Hunter (a partir de ahora referidas como composición de circonio oxidado tipo Davidson), si bien tienen capas de nitruro u óxido cerámico relativamente gruesas, no exhiben zonas endurecidas por difusión gruesas debajo del óxido cerámico o nitruro. Las zonas endurecidas por difusión de composiciones de circonio oxidado tipo Davidson tenían grosores como mucho de 1,5-2 micrómetros y típicamente menos dependiendo de las condiciones usadas para producir la composición. La figura 1 muestra el perfil de nanodureza de la composición de circonio oxidado tipo Davidson (la figura 1 está tomada de M. Long, L. Reister and G. Hunter, Proc. 24th Annual Meeting de la Society For Biomaterials, 22-26 de Abril, 1998, San Diego, Calif., EUA). La zona de difusión del circonio oxidado tipo Davidson es de 1,5 a 2 micrómetros. El óxido es de aproximadamente 5 micrómetros, por tanto la totalidad de la zona endurecida en el óxido Davidson es de aproximadamente 7 micrómetros. Si bien las composiciones resultantes de Davidson y Hunter exhibieron alta resistencia al desgaste en comparación con las composiciones disponibles en la técnica anterior, todavía hay espacio para la mejora.

La significativa reducción en el desgaste del polietileno contra superficies oxidadas se atribuye a la naturaleza cerámica del óxido. El implante de circonio oxidado típicamente tiene una superficie cerámica (óxido de circonio) de 5 a 6 micrómetros de grosor que se forma mediante un proceso de difusión impulsado térmicamente en aire. Debajo del óxido de circonio hay una capa de difusión dura rica en oxígeno de aproximadamente 1,5 a 2 micrómetros. La totalidad de las zonas endurecidas (óxido más aleación endurecida por difusión) producen el implante resistente a abrasión microscópica (por ejemplo, de terceros cuerpos tales como cemento óseo, viruta de hueso, restos de metal, etc.) y ligeramente menos resistente a impacto macroscópico (instrumentación quirúrgica y de contacto de luxación/subluxación con cubiertas acetabulares metálicas). La menor profundidad de endurecimiento de estos implantes hace que sean inferiores al óptimo para aplicaciones de duro-sobre-duro. En una aplicación de duro-sobre-duro tal como en una articulación de cadera, el material articula contra sí mismo u otro metal endurecido o no endurecido en lugar de polietileno. Las tasas de desgaste en dichos tipos de implantes podrían ser de hasta 1 micrómetro por año. Con la totalidad de la zona endurecida (óxido y zona de difusión) que tiene un grosor inferior a 7 micrómetros, implantes de circonio oxidado tipo Davidson, aunque representaban el estado de la técnica cuando se introdujeron originalmente y todavía son bastante útiles, tienen espacio para la mejora en dichas aplicaciones. Hunter et al. (patente de EE. UU. n.º 6.726.725) enseña dichas aplicaciones de duro-sobre-duro para componentes de circonio oxidado tipo Davidson. El documento de Hunter '725 enseña que el grosor de óxido se puede aumentar hasta 20 micrómetros para dichas aplicaciones. Pero como se mostrará en esta memoria, composiciones de óxido tipo Davidson que tienen dichos grosores, aunque sumamente resistentes al desgaste, pueden tener un número significativo de defectos de capa de óxido. Dichos defectos pueden llevar a desconchado del óxido. También, en la composición tipo Davidson debajo del óxido, hay una zona endurecida por difusión relativamente pequeña. Así, mientras las composiciones tipo Davidson exhibían superior resistencia al desgaste comparadas con muchos materiales convencionales, siempre hay espacio para la mejora.

Actualmente, hay dos tipos principales de implantes de cadera duro-sobre-duro que están disponibles comercialmente, es decir metal-sobre-metal y cerámica-sobre-cerámica. El material estándar actual de implantes metal-sobre-metal es aleación de Co-Cr rica en carbono. La mayor preocupación con el implante metal-sobre-metal es la liberación de iones de metal desde la articulación y sus efectos desconocidos en la fisiología del cuerpo humano. La ventaja de los implantes metal-sobre-metal es que se pueden usar en tamaños más grandes. El tamaño más grande del implante permite mayor amplitud de movimiento. Los implantes metal-sobre-metal también han demostrado ser útiles para tipo de aplicación de reconstrucción superficial en la que se desea conservación de hueso. En dichas uniones más grandes, no se prefiere el polietileno convencional o polietileno reticulado y la única opción disponible puede ser metal-sobre-metal. El mayor tamaño requiere que el forro de polietileno sea más delgado. Un forro más delgado puede no ser mecánicamente fuerte, puede escurrirse más o puede llevar a mayor desgaste y osteólisis y finalmente a fallo del implante.

El otro material de implante comúnmente usado duro-sobre-duro es cerámica-sobre-cerámica. El material estándar actual de implantes cerámica-sobre-cerámica es alúmina. La liberación de iones de metal no es típicamente una preocupación con estos implantes. Pero debido a la limitada tenacidad y a la naturaleza quebradiza de la cerámica, es difícil hacer estos implantes en tamaños más grandes. Los componentes cerámicos tienen una probabilidad finita de fractura, llevando así a un potencial fallo de la articulación y complicaciones asociadas con la fractura de una articulación.

Un objeto de gran parte de la técnica anterior ha sido reducir la liberación de iones metálicos y minimizar el riesgo de fractura mediante combinación de componentes metálicos y cerámicos. Fisher et al. (solicitud de patente de EE. UU. 2005/0033442) y Khandkar et al. (patente de EE. UU. n.º 6.881.229) enseñan el uso de una articulación metal-sobre-cerámica. Fisher et al. enseña que la diferencia de dureza entre el componente metálico y el componente cerámico es al menos 4000 MPa. Khandkar et al. enseña específicamente el uso de componentes cerámicos de nitruro de silicio para articular contra el componente metálico. En ambos casos el objetivo es disminuir el desgaste de acoples de emparejamiento. Pero en ambos casos, el riesgo de fractura de la cerámica todavía es significativo. El objeto de la presente invención es eliminar el riesgo de fractura junto con la liberación de iones metálicos. Se elimina usando un componente metálico con superficie de cerámica y zona endurecida por difusión debajo de la superficie de cerámica. Como se ha mencionado en los detalles de la invención, la composición endurecida por difusión de la presente invención proporciona una solución a los problemas descritos anteriormente concernientes a apoyos duro-sobre-duro hechos de circonio oxidado tipo Davidson, CoCr rico en carbono (cobalto-cromo) y alúmina. En un

aspecto de la invención, la composición inventada es aplicable en articulaciones de rodilla y en articulaciones espinales donde se desea articulación duro-sobre-duro.

5 A diferencia del circonio oxidado tipo Davidson, la composición de circonio oxidado descrita en esta memoria es significativamente menos susceptible a daño provocado por luxación y subluxación. Así, mientras la aplicación de capas de óxido endurecidas por difusión tales como circonio oxidado tipo Davidson en implantes ortopédicos representa una gran mejora en la técnica de materiales de implante, resultando en mejoras substanciales en la resistencia a la abrasión y vida en servicio, las nuevas composiciones de la presente invención representan mejoras sobre las composiciones tipo Davidson.

10 La producción de una zona endurecida por difusión en circonio (y sus aleaciones) y titanio (y sus aleaciones) se ha descrito previamente. Un planteamiento sugerido por Kemp (patente de EE. UU. n.º 5.399.207) es oxidar una aleación de circonio en un intervalo de temperaturas de 426 °C (800 °F) a 871 °C (1600 °F) durante dos horas o más. El planteamiento de Kemp es ejecutar el proceso más tiempo de modo que el oxígeno se difunda más adentro del sustrato mientras tiene lugar la oxidación. La mayor desventaja de este planteamiento es que se requiere mayor temperatura y tiempo prolongado para formar una zona de difusión más gruesa. La mayor temperatura y el tiempo prolongado pueden llevar a cambios microestructurales en el sustrato y a un óxido defectuoso que comprende substanciales cantidades de grietas y poros. Kemp enseña la aplicación de su método en un sustrato de Zircadyne 702. Siguiendo las enseñanzas de Kemp, se oxidó Zircadyne 702 y Zr-2.5Nb (ASTM F2384) de calidad médica a 800 °C. El grosor de óxido de muestras de Zircadyne-702 fue de 10 a 12 micrómetros mientras que del Zr-2.5Nb fue aproximadamente de 20 micrómetros (figuras 2(a) y 2(b)). La zona endurecida por difusión en ambas muestras fue aproximadamente de 25 micrómetros (figura 2(c)). El óxido de ambas muestras mostró substanciales defectos en forma de grietas y poros.

15 En otro planteamiento, Davidson (patente de EE. UU. n.º 5.372.660) enseña a oxidar aleación de Ti que contiene Zr. La presencia de Zr en Ti lleva a la formación de un óxido y una zona de difusión más gruesa. Siguiendo las enseñanzas de Davidson se oxidaron en aire una aleación de Ti-Zr-Nb (55 % Ti en peso, 35 % Zr en peso y 10 % Nb en peso) y Zr-2.5 Nb de calidad médica. Las muestras de aleación se oxidaron a 635 °C durante 6 horas. La figura 3 muestra imágenes metalográficas que muestran el óxido y la zona endurecida por difusión. El óxido tanto de Ti-Zr-Nb como de Zr-2.5Nb se agrieta. El óxido de Ti-Zr-Nb parece separarse del sustrato en varias ubicaciones. La figura 3 (c) muestra microdureza de la zona endurecida por difusión. La aleación de Ti-Zr-Nb muestra una zona endurecida por difusión de aproximadamente 10 a 15 micrómetros de grosor. La zona endurecida por difusión de Zr-2.5Nb es inferior a 5 micrómetros. Siguiendo así las enseñanzas de Kemp y Davidson, se pudo obtener una profundidad significativa de dureza pero con el coste de substanciales defectos en el óxido resultante. Kemp enseña un tratamiento prolongado a temperaturas elevadas, mientras Davidson enseña a cambiar la química de la aleación para formar una zona endurecida por difusión más gruesa. Pero en ambos casos el óxido formado está lleno de defectos. Dicho tipo de defectos en el óxido puede comprometer la integridad del óxido y puede llevar a desconchado localizado. Una de las composiciones descritas en esta memoria comprende una zona de difusión gruesa junto con un óxido sustancialmente libre de defectos. El óxido descrito en esta memoria tiene distinciones adicionales sobre la técnica anterior que se describirán aún más en los detalles en esta memoria. El producto de circonio oxidado tipo Davidson y tipo Kemp es un óxido que es predominantemente de única fase. El óxido de la presente invención comprende una fase secundaria que es cerámica o metal rico en oxígeno. Realizaciones de la zona endurecida por difusión de la presente invención tienen una estructura por capas y un perfil de dureza preferido.

20 Otro planteamiento para producir una zona metálica endurecida por difusión es básicamente uno de formar un óxido en la superficie del artículo por tratamiento en un ambiente rico en oxígeno, seguido por un tratamiento con calor del artículo en un ambiente deficiente de oxígeno. Uno de los planteamientos proporcionados por Takamura (Trans JIM, vol. 3, 1962, p. 10) ha sido oxidar una muestra de titanio seguido por tratarla en gas argón (es decir, un ambiente deficiente en oxígeno con una presión parcial baja de oxígeno). Esto aparentemente permite al oxígeno difundirse en el sustrato y formar una zona de difusión gruesa. La presencia de oxígeno en la zona de difusión lleva al endurecimiento. Otro planteamiento sugerido por Dong et al. (patente de EE. UU. n.º 6.833.197) es usar vacío o una mezcla de gas inerte para lograr un ambiente deficiente en oxígeno, logrando de ese modo el endurecimiento por difusión tras oxidación. La temperatura preferida especificada tanto por Takamura como por Dong et al. para oxidación son 850 °C y para endurecimiento por difusión (tratamiento en vacío) son 850 °C. Dong et al. sugiere esta metodología para titanio y circonio y aleaciones de titanio/circonio. Uno de los problemas con estos métodos, particularmente para aleaciones de circonio, es que las temperaturas de oxidación y endurecimiento por difusión son significativamente altas y pueden llevar a óxido grueso y agrietado (defectuoso) así como grietas en los sustratos tras el endurecimiento por difusión. Dong demuestra su método usando aleaciones de titanio; no se han mostrado ejemplos para aleaciones con base de circonio/niobio o con base de titanio/circonio/niobio.

25 Tanto Takamura como Dong et al. recomendaron una temperatura preferida de tratamiento de oxidación y en gas inerte/vacío de 850 °C. Siguiendo sus enseñanzas, se oxidaron muestras de Ti-6Al-4V y Zr-2.5Nb de calidad médica a 850 °C durante 0,3 horas en aire. Las figuras 4(a) y 4(b) muestran imágenes metalográficas tras oxidación. El óxido en el Ti-6Al-4V es de menos de 1 micrómetros de grosor. El óxido no parece adherirse bien al sustrato. El óxido en Zr- 2,5 Nb es de aproximadamente 12 micrómetros de grosor y se agrieta. Tras las enseñanzas de Dong, ambas muestras se sometieron a tratamiento con vacío bajo presión de 0,0133 Pa (10⁻⁴ torr) y a 850 °C durante 22

horas. Las figuras 4(c) y 4(d) muestran imágenes metalográficas tras el tratamiento en vacío. En ambas muestras, el óxido se ha disuelto en el sustrato. No hay grietas visibles en la muestra de Ti-6Al-4V. La grieta está todavía presente en la superficie de la muestra de Zr-2.5Nb. La grieta parece haberse propagado dentro del sustrato durante el tratamiento en vacío. Estos tipos de grietas en la superficie pueden reducir significativamente la resistencia a la fatiga de la aleación. La nueva composición y el método de la presente invención superan estas deficiencias.

Con el fin de demostrar aún más la diferencia en el comportamiento entre aleaciones de Ti y Zr, se oxidaron muestras de Ti-6Al-4V y Zr-2.5Nb a una temperatura inferior (600 °C durante 75 minutos). Estas muestras se trataron luego bajo vacío ($< 0,0133 \text{ Pa}$ (10^{-4} torr)) a 685 °C durante 10 horas. Como se describirá aún más en esta memoria, el tratamiento se realizó de tal manera que se retuvo parcialmente óxido en el sustrato de Zr-2.5Nb. Las figuras 5 (a) y 5(b) muestran imágenes metalográficas del óxido formado en muestras de Ti-6Al-4V y Zr-2.5Nb. El óxido en Ti-6Al-4V es de menos de 0,1 micrómetros mientras que es de aproximadamente 3 micrómetros en la muestra de Zr. No hay grietas visibles en ambas muestras. Tras el endurecimiento por difusión en vacío, el óxido en una muestra de Ti-6Al-4V se disuelve completamente mientras que se retiene óxido de aproximadamente 1 micrómetro en una muestra de Zr-2.5Nb (figuras 5 (c) y 5 (d)). La figura 5 (e) muestra el perfil de dureza de la zona de difusión. El oxígeno se difundió casi enteramente a través de la muestra de aleación de Ti y así produjo una profundidad insignificamente pequeña de endurecimiento mientras que produjo una profundidad significativa de endurecimiento en aleación de Zr. Este ejemplo ilustra además las diferencias en aleaciones de Zr y Ti en el proceso Dong. A partir de estos ejemplos es evidente que el intervalo de temperaturas que pueden funcionar para aleaciones de Zr puede no ser óptimo para aleaciones de Ti y viceversa. Dong también enseña un perfil de dureza en forma de sigmoide de la zona metálica endurecida por difusión. El perfil de zona endurecida por difusión en forma de sigmoide requiere una disolución casi completa del óxido en el sustrato. Los inventores de la presente invención han encontrado que esto no es necesario. Los inventores han encontrado que, en un aspecto de esta invención, es ventajoso retener el óxido en la superficie durante este proceso. Esto se consigue mediante selección cuidadosa de temperatura y tiempo para la oxidación y el endurecimiento por difusión posterior. Dong no enseña ni sugiere la retención del óxido en la superficie de la muestra al final del tratamiento en vacío ni obtener diferentes tipos de perfiles de concentración de oxígeno o de dureza distintos a un perfil sigmoide cuando el óxido está disuelto casi por completo.

En otro planteamiento de la técnica anterior, Treco (R. Treco, J. Electrochem. Soc., Vol. 109, p. 208, 1962) usó un método de recocido en vacío para disolver completamente el óxido formado en Zircalloy-2 tras prueba de corrosión. El objetivo del trabajo de Treco era eliminar el óxido mediante recocido en vacío y la zona de difusión resultante mediante decapado en ácido. Treco no describe la ventaja de retener el óxido durante el proceso de difusión ni describe una aplicación en la que se puedan usar dichas superficies. Finalmente, tanto Dong como Treco no describen el uso de dicha técnica para formar un óxido cerámico y una zona endurecida por difusión para hacer un implante médico resistente a daño.

Los inventores han encontrado que la resistencia a daño (es decir, desgaste) de composiciones endurecidas por difusión para implante médico se puede mejorar aumentando el grosor de la totalidad de las zonas endurecidas. Las composiciones resultantes endurecidas por difusión para implante médico son nuevas y no se describen ni sugieren en la técnica anterior. La totalidad deseada de las zonas endurecidas se pueden lograr variando los grosores del óxido cerámico (o nitruro, o óxido/nitruro mezclado) y la zona(s) endurecida(s) por difusión subyacente(s). Adicionalmente, un aumento en el grosor de la zona endurecida por difusión imparte resistencia al desgaste adicional deseada en una articulación duro-sobre-duro. Una zona endurecida por difusión más gruesa exhibe una estructura por capas en la que la concentración de la especie de endurecimiento por difusión varía con la profundidad. Es necesario aplicar una consideración cuidadosa al seleccionar la temperatura y tiempo de la oxidación y el endurecimiento por difusión para lograr la totalidad deseada de las zonas endurecidas, mientras se retiene (o mejora) la mayor parte de las propiedades mecánicas y electroquímicas de los artículos. Además, las condiciones apropiadas para los procesos de fabricación de dichas composiciones están relacionadas con el sistema de aleación bajo consideración. Dichas aleaciones endurecidas son adecuadas para articulación contra polímeros blandos (tales como polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE), polietileno reticulado (XLPE), poliuretano, etc. y en aplicaciones de apoyo duro-sobre-duro contra aleaciones endurecidas semejantes, contra aplicaciones de CoCr, cerámica (alúmina, silicio nitruro, carburo de silicio, zirconia, etc.), otros materiales duros tales como diamante, carbono semejante a diamante y recubrimientos cerámicos (óxidos de metales, nitruros de metales, carburos de metales y diamante), etc.

Breve compendio de la invención

En un aspecto de la presente invención se proporciona un implante médico según la reivindicación 1. En esta memoria también se describe un implante médico que comprende: un sustrato que comprende circonio o aleación de circonio; una zona endurecida por difusión en contacto con dicho sustrato, dicha zona endurecida por difusión comprende circonio o aleación de circonio y una especie de endurecimiento por difusión, dicha zona endurecida por difusión tiene un grosor superior a 2 micrómetros; y una capa cerámica sustancialmente libre de defectos en contacto con dicha zona endurecida por difusión y que comprende una superficie de dicho implante médico, dicha capa cerámica tiene un grosor que va de 0,1 a 25 micrómetros; y en donde el grosor total de la capa cerámica y la zona endurecida por difusión es de 5 micrómetros o mayor. En algunas realizaciones, la capa cerámica comprende una fase secundaria, y la zona endurecida por difusión tiene una estructura por capas que comprende al menos dos

capas distintas bajo análisis metalográfico, la estructura por capas se caracteriza por: una primera capa directamente debajo de la capa cerámica, en donde la primera capa es predominantemente circonio en fase alfa; una interfaz entre la primera capa y la capa cerámica; y una segunda capa directamente debajo de la primera capa. En algunas realizaciones, el sustrato comprende además titanio, tántalo, hafnio, niobio, y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la especie de endurecimiento por difusión se selecciona del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno, boro, carbono, y cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, la especie de endurecimiento por difusión comprende oxígeno. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene una concentración de oxígeno que disminuye en la dirección del sustrato, dicha disminución de concentración de oxígeno se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas. En algunas realizaciones, el óxido cerámico tiene contenido monoclinico superior al 93 %. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene un perfil de dureza que se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas. En algunas realizaciones, la primera capa tiene un grosor que es mayor o igual que el grosor de dicha segunda capa y de cualquier capa posterior si está presente. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene un grosor de 5 a 70 micrómetros. La zona endurecida por difusión puede tener un grosor de 10 a 50 micrómetros. La zona endurecida por difusión puede tener un grosor de 15 a 30 micrómetros. En algunas realizaciones, la dureza de la zona endurecida por difusión es al menos un 10 % mayor que la del sustrato. En algunas realizaciones, el implante médico se selecciona del grupo que consiste en un implante de cadera, un implante de rodilla y un implante espinal. En algunas realizaciones, el sustrato comprende una aleación de circonio y niobio y tiene un contenido de niobio de al menos el 1 % (en peso). El sustrato puede comprender una aleación de circonio y niobio y tener un contenido de niobio de al menos el 10 % (en peso). En algunas realizaciones, el implante médico comprende además una aleación de circonio que contiene oxígeno superpuesto a dicho óxido cerámico o nitruro sobre la superficie de dicho implante, dicha aleación está en estado metálico.

En esta memoria también se describe un implante médico que comprende: un sustrato que comprende circonio o aleación de circonio; una zona endurecida por difusión en contacto con dicho sustrato, dicha zona endurecida por difusión comprende circonio o aleación de circonio y una especie de endurecimiento por difusión, dicha zona endurecida por difusión tiene un grosor superior a 5 micrómetros; y en donde la zona endurecida por difusión tiene una estructura por capas que comprende al menos dos capas distintas bajo análisis metalográfico, dicha estructura por capas se caracteriza por: una primera capa sobre una superficie del implante; una segunda capa directamente debajo de dicha primera capa, en donde dicha primera capa es predominantemente circonio en fase alfa; y dicha estructura por capas tiene una concentración de especies de endurecimiento por difusión que disminuye en la dirección del sustrato, dicha disminución de concentración de especies de endurecimiento por difusión se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas. En algunas realizaciones, el sustrato comprende además titanio, tántalo, hafnio, niobio, y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la especie de endurecimiento por difusión se selecciona del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno, boro, carbono, y cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, la especie de endurecimiento por difusión comprende oxígeno. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene una concentración de oxígeno que disminuye en la dirección del sustrato, dicha disminución de concentración de oxígeno se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene un perfil de dureza que se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas. En algunas realizaciones, la primera capa tiene un grosor que es mayor que el grosor de dicha segunda capa y de cualquier capa posterior si está presente. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene un grosor de 5 a 70 micrómetros. La zona endurecida por difusión puede tener un grosor de 10 a 50 micrómetros. La zona endurecida por difusión puede tener un grosor de 15 a 30 micrómetros. En algunas realizaciones, la dureza de la zona endurecida por difusión es al menos un 10 % mayor que la del sustrato. En algunas realizaciones, el implante médico se selecciona del grupo que consiste en un implante de cadera, un implante de rodilla y un implante espinal. En algunas realizaciones, el sustrato comprende una aleación de circonio y niobio y tiene un contenido de niobio de al menos el 1 % (en peso). El sustrato puede comprender una aleación de circonio, titanio y niobio y tiene un contenido de niobio de al menos el 10 % (en peso).

En otro aspecto de la presente invención se proporciona un método para hacer un implante médico endurecido de superficie según la reivindicación 15. En esta memoria también se describe un método para hacer un implante médico endurecido de superficie que comprende las etapas de: formar dicho implante médico de circonio o aleación de circonio; y, tratar aún más dicho implante mediante una cualquiera de (a), (b), o (c), en donde (a), (b) y (c) se definen de la siguiente manera: (a) tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica a una temperatura inferior a 700 °C durante más de 5 minutos; y, después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte a una temperatura de 500 °C a 1000°C durante más de 1 hora; tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica a una temperatura de 500 °C a 1000 °C; y después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte a una temperatura inferior a 700 °C; (c) tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica a una temperatura inferior a 700 °C; y, después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte a una temperatura inferior a 700 °C. En algunas realizaciones, el método comprende además la etapa de

tratar dicho implante en presencia de una especie de formación de cerámica a una temperatura inferior a 700 °C durante más de 5 minutos después de dicha etapa de después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte. En algunas realizaciones, la etapa de después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte se realiza a una temperatura de 600 °C to 700 °C. En algunas realizaciones, la etapa de tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica se realiza durante entre 5 minutos a 12 horas. En algunas realizaciones, la etapa de después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte se realiza durante entre 15 minutos a 30 horas. En algunas realizaciones, la etapa de formar un implante médico de circonio o aleación de circonio comprende formar dicho implante médico de aleación de circonio que tiene un elemento aleante seleccionado del grupo que consiste en titanio, tántalo, hafnio, niobio, y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la etapa de formar comprende formar dicho implante médico de una aleación de circonio y niobio, dicha aleación tiene un contenido de niobio de al menos el 1 % (en peso). En algunas realizaciones, la etapa de formar comprende formar dicho implante médico de una aleación de circonio y niobio, dicha aleación tiene un contenido de niobio de al menos el 10 % (en peso). En algunas realizaciones, la etapa de tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica y dicha etapa de después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte comprenden tratar dicho implante con una especie de endurecimiento por difusión seleccionada del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno, boro, carbono, y cualquier combinación de los mismos.

En esta memoria también se describe un método para hacer implante médico endurecido de superficie que comprende las etapas de: formar dicho implante médico de circonio o aleación de circonio; formar un óxido, carburo, nitruro, boruro o combinación de los mismos, sobre una superficie de dicho implante a una temperatura entre 500 °C y 1000 °C durante más de 2 horas; retirar el óxido, carburo, nitruro, boruro, o combinación de los mismos, formados; y después de eso reformar un óxido, carburo, nitruro, boruro o combinación de los mismos, sobre una superficie de dicho implante a una temperatura entre 500 °C y 1000 °C durante más de 5 minutos.

En esta memoria también se describe un método para hacer implante médico endurecido de superficie que comprende las etapas de: formar dicho implante médico de circonio o aleación de circonio; difundir oxígeno o nitrógeno dentro de dicho implante a una presión parcial de oxígeno o nitrógeno inferior a 0,05 bar y a una temperatura que va de 500 °C a 1000 °C durante más de 2 horas; y después de eso oxidar o nitrar el implante entre 500 °C y 1000 °C durante más de 10 minutos.

En esta memoria también se describe un método para hacer un implante médico endurecido de superficie que comprende las etapas de: formar dicho implante médico de circonio o aleación de circonio; oxidar o nitrar dicho implante a una temperatura de 500 °C a 700 °C para formar al menos un óxido o nitruro de 2 micrómetros de grosor; y después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte a una temperatura inferior a 700 °C para retener óxido de al menos 0,1 micrómetros, para formar capa metálica endurecida de al menos 0,005 micrómetros, y formar una zona de difusión con un grosor de al menos 2 micrómetros. En algunas realizaciones, el sustrato comprende además titanio, tántalo, niobio, hafnio, y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el grosor de óxido o nitruro antes de dicha etapa de después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte tiene de 2 a 15 micrómetros. En algunas realizaciones, el grosor de óxido o nitruro después de dicha etapa de después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte tiene de 0,1 a 10 micrómetros. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene de 2 a 50 micrómetros.

En esta memoria también se describe un implante médico producido por el proceso que comprende las etapas de: formar dicho implante médico de circonio o aleación de circonio; tratar aún más dicho implante mediante una cualquiera de (a), (b), o (c), en donde (a), (b) y (c) se definen de la siguiente manera: (a) tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica a una temperatura inferior a 700 °C durante más de 5 minutos; y, después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte a una temperatura de 500 °C a 1000 °C durante más de 1 hora; tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica a una temperatura de 500 °C a 1000 °C; y después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte a una temperatura inferior a 700 °C; (c) tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica a una temperatura inferior a 700 °C; y, después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte a una temperatura inferior a 700 °C.

En esta memoria también se describe un implante médico, que comprende: (a) una primera parte de implante que comprende circonio o aleación de circonio, dicha primera parte de implante tiene una superficie de apoyo; (b) una segunda parte de implante que comprende circonio o aleación de circonio, dicha segunda parte de implante tiene una superficie de apoyo; (c) en donde la superficie de apoyo de cada una de dicha primera parte de implante y la superficie de apoyo de dicha segunda parte de implante tiene un tamaño y forma para acoplarse o cooperar entre sí; (d) una zona endurecida por difusión en contacto con al menos una parte de dicho circonio o aleación de circonio, dicha zona endurecida por difusión forma al menos una parte de la superficie de apoyo de ambas dicha primera y segunda partes de implante, dicha zona endurecida por difusión comprende circonio o aleación de circonio y una especie de endurecimiento por difusión, dicha zona endurecida por difusión tiene un grosor de superior a 2 micrómetros; y (e) una capa cerámica sustancialmente libre de defectos en contacto con dicha zona endurecida por difusión y que comprende una superficie de dicho implante médico, dicha capa cerámica va en grosor desde 0,1 a 25 micrómetros; en donde el grosor total de la capa cerámica y la zona endurecida por difusión es de 5 micrómetros o mayor. En algunas realizaciones, la capa cerámica comprende una fase secundaria; y la zona endurecida por difusión tiene una estructura por capas que comprende al menos dos capas distintas bajo análisis metalográfico, la estructura por capas se caracteriza por: una primera capa directamente debajo de la capa

cerámica, en donde la primera capa es predominantemente circonio en fase alfa; una interfaz entre la primera capa y la capa cerámica; y una segunda capa directamente debajo de la primera capa. En algunas realizaciones, el sustrato comprende además titanio, tántalo, hafnio, niobio, y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la especie de endurecimiento por difusión se selecciona del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno, boro, carbono, y cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, la especie de endurecimiento por difusión comprende oxígeno. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene una concentración de oxígeno que disminuye en la dirección del sustrato, dicha disminución de concentración de oxígeno se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas. En algunas realizaciones, el óxido cerámico tiene contenido monoclinico superior al 93 %. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene un perfil de dureza que se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas. En algunas realizaciones, la primera capa tiene un grosor que es mayor o igual que el grosor de dicha segunda capa y de cualquier capa posterior si está presente. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene un grosor de 5 a 70 micrómetros. La zona endurecida por difusión puede tener un grosor de 10 a 50 micrómetros. La zona endurecida por difusión puede tener un grosor de 15 a 30 micrómetros. En algunas realizaciones, la dureza de la zona endurecida por difusión es al menos un 10 % mayor que la del sustrato. En algunas realizaciones, el implante médico se selecciona del grupo que consiste en un implante de cadera, un implante de rodilla y un implante espinal. En algunas realizaciones, el sustrato comprende una aleación de circonio y niobio y tiene un contenido de niobio de al menos el 1 % (en peso). En algunas realizaciones, el sustrato comprende una aleación de circonio y niobio y tiene un contenido de niobio de al menos el 10 % (en peso). En algunas realizaciones, el implante médico comprende además una aleación de circonio que contiene oxígeno superpuesto a dicho óxido cerámico o nitruro sobre la superficie de dicho implante, dicha aleación está en estado metálico.

En esta memoria también se describe un implante médico, que comprende: (a) una primera parte de implante que comprende circonio o aleación de circonio, dicha primera parte de implante tiene una superficie de apoyo; (b) una segunda parte de implante que comprende circonio o aleación de circonio, dicha segunda parte de implante tiene una superficie de apoyo; (c) en donde la superficie de apoyo de cada una de dicha primera parte de implante y la superficie de apoyo de dicha segunda parte de implante tiene un tamaño y forma para acoplarse o cooperar entre sí; (d) una zona endurecida por difusión en contacto con al menos una parte de dicho circonio o aleación de circonio, dicha zona endurecida por difusión forma al menos una parte de la superficie de apoyo de ambas dicha primera y segunda partes de implante, dicha zona endurecida por difusión comprende circonio o aleación de circonio y una especie de endurecimiento por difusión, dicha zona endurecida por difusión tiene un grosor superior a 5 micrómetros; en donde la zona endurecida por difusión tiene una estructura por capas que comprende al menos dos capas distintas bajo análisis metalográfico, dicha estructura por capas se caracteriza por: una primera capa sobre una superficie del implante; una segunda capa directamente debajo de dicha primera capa, en donde dicha primera capa es predominantemente circonio en fase alfa; y dicha zona endurecida por difusión tiene una concentración de especies de endurecimiento por difusión que disminuye en la dirección del sustrato, dicha disminución de concentración de especies de endurecimiento por difusión se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas. En algunas realizaciones, el sustrato comprende además titanio, tántalo, hafnio, niobio, y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la especie de endurecimiento por difusión se selecciona del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno, boro, carbono, y cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, la especie de endurecimiento por difusión comprende oxígeno. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene una concentración de oxígeno que disminuye en la dirección del sustrato, dicha disminución de concentración de oxígeno se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene un perfil de dureza que se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas. En algunas realizaciones, la primera capa tiene un grosor que es mayor que el grosor de dicha segunda capa y de cualquier capa posterior si está presente. En algunas realizaciones, la zona endurecida por difusión tiene un grosor de 5 a 70 micrómetros. La zona endurecida por difusión puede tener un grosor de 10 a 50 micrómetros. La zona endurecida por difusión puede tener un grosor de 15 a 30 micrómetros. En algunas realizaciones, la dureza de la zona endurecida por difusión es al menos un 10 % mayor que la del sustrato. En algunas realizaciones, el implante médico se selecciona del grupo que consiste en un implante de cadera, un implante de rodilla y un implante espinal. En algunas realizaciones, el sustrato comprende una aleación de circonio y niobio y tiene un contenido de niobio de al menos el 1 % (en peso). En algunas realizaciones, el sustrato comprende una aleación de circonio, titanio y niobio y tiene un contenido de niobio de al menos el 10 % (en peso).

En esta memoria también se describe un implante médico que comprende: (a) una primera parte de implante, dicha primera parte de implante tiene una superficie de apoyo; (b) una segunda parte de implante, dicha segunda parte de implante tiene una superficie de apoyo; (c) en donde la superficie de apoyo de cada una de dicha primera parte de implante y la superficie de apoyo de dicha segunda parte de implante tiene un tamaño y forma para acoplarse o cooperar entre sí; (d) en donde una o ambas de las dos partes del implante médico comprenden una aleación biocompatible que tiene un módulo elástico inferior a 200 GPa; y (e) en donde la diferencia de radio de las partes

emparejadas es superior a aproximadamente 50 micrómetros. En algunas realizaciones, una o ambas de dicha primera parte de implante y dicha segunda implante parte comprenden además: un sustrato; una zona endurecida por difusión en contacto con dicho sustrato, dicha zona endurecida por difusión comprende una especie de endurecimiento por difusión, dicha zona endurecida por difusión tiene un grosor superior a 2 micrómetros; y una

5 capa cerámica sustancialmente libre de defectos en contacto con dicha zona endurecida por difusión y que comprende una superficie de dicho implante médico, dicha capa cerámica tiene un grosor que va de 0,1 a 25 micrómetros; y en donde el grosor total de la capa cerámica y la zona endurecida por difusión es de 5 micrómetros o mayor. En algunas realizaciones, una o ambas de dicha primera parte de implante y dicha segunda

10 implante parte comprenden además: la capa cerámica comprende una fase secundaria; y la zona endurecida por difusión tiene una estructura por capas que comprende al menos dos capas distintas bajo análisis metalográfico, la estructura por capas se caracteriza por: una primera capa directamente debajo de la capa cerámica; una interfaz entre la primera capa y la capa cerámica; y una segunda capa directamente debajo de la primera capa. En algunas realizaciones, una o ambas de dicha primera parte de implante y dicha segunda implante parte comprenden

15 además: un sustrato; una zona endurecida por difusión en contacto con dicho sustrato, dicha zona endurecida por difusión comprende una especie de endurecimiento por difusión, dicha zona endurecida por difusión tiene un grosor superior a 5 micrómetros; y en donde la zona endurecida por difusión tiene una estructura por capas que comprende al menos dos capas distintas bajo análisis metalográfico, dicha estructura por capas se caracteriza por: una primera capa sobre una superficie del implante; una segunda capa directamente debajo de dicha primera capa; y dicha zona endurecida por difusión tiene una concentración de especies de endurecimiento por difusión que disminuye en la

20 dirección del sustrato, dicha disminución de concentración de especies de endurecimiento por difusión se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas. En algunas realizaciones, una o ambas de dicha primera parte de implante y dicha segunda implante parte comprenden además: un sustrato; una zona endurecida por difusión en contacto con dicho sustrato, dicha zona endurecida por difusión comprende una especie de endurecimiento por difusión, dicha zona endurecida por difusión tiene un grosor superior a

25 2 micrómetros; y una capa cerámica sustancialmente libre de defectos en contacto con dicha zona endurecida por difusión y que comprende una superficie de dicho implante médico, dicha capa cerámica tiene un grosor que va de 0,1 a 25 micrómetros; y en donde el grosor total de la capa cerámica y la zona endurecida por difusión es de 5 micrómetros o mayor. En algunas realizaciones, una o ambas de dicha primera parte de implante y dicha segunda

30 implante parte comprenden además: la capa cerámica comprende una fase secundaria; y la zona endurecida por difusión tiene una estructura por capas que comprende al menos dos capas distintas bajo análisis metalográfico, la estructura por capas se caracteriza por: una primera capa directamente debajo de la capa cerámica; una interfaz entre la primera capa y la capa cerámica; y una segunda capa directamente debajo de la primera capa.

Lo anterior ha resumido bastante ampliamente los rasgos y ventajas técnicas de la presente invención con el fin de

35 que se entienda mejor la descripción detallada de la invención que sigue. Rasgos y ventajas adicionales de la invención se describirán más adelante en esta memoria que forma el objeto de las reivindicaciones de la invención. Los expertos en la técnica deben apreciar que la concepción y realización específica descrita se pueden utilizar fácilmente como base para modificar o designar otras estructuras para llevar a cabo los mismos propósitos de la presente invención. Los rasgos novedosos que se cree son característicos de la invención, tanto en su organización

40 como método de funcionamiento, junto con objetos y ventajas adicionales se entenderán mejor a partir de la siguiente descripción cuando se consideren en conexión con las figuras adjuntas. Se ha de entender expresamente, sin embargo, que cada una de las figuras se proporciona únicamente con el propósito de ilustración y descripción y no están pensadas como una definición de los límites de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

45 Para un entendimiento más completo de la presente invención, ahora se hace referencia a las siguientes descripciones tomadas junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 muestra el perfil de dureza de composición de circonio oxidado tipo Davidson. El grosor de la zona de difusión es de 1,5 a 2 micrómetros (Long et al.)

50 Las figuras 2 (a) y (b) son imágenes metalográficas de Zircadyne 702 y Zr-2.5Nb oxidados siguiendo las enseñanzas de Kemp; (c) perfil de microdureza de la zona endurecida por difusión

Las figuras 3 (a) y (b) son imágenes metalográficas de Ti-Zr-Nb y Zr-2.5Nb oxidados siguiendo las enseñanzas de Davidson; (c) perfil de microdureza de la zona endurecida por difusión.

55 Las figuras 4 (a) y (b) muestran muestras de Ti-6Al-4V y Zr-2.5Nb oxidadas a 850 °C durante 0,3 horas respectivamente; (c) y (d) muestran muestras de Ti-6Al-4V y Zr-2.5Nb endurecidas por difusión a 850 °C durante 22 horas respectivamente.

Las figuras 5 (a) y (b) muestran muestras de Ti-6Al-4V y Zr-2.5Nb oxidadas a 600 °C durante 75 minutos respectivamente; (c) y (d) muestran muestras de Ti-6Al-4V y Zr-2.5Nb endurecidas por difusión a 685 °C durante 10 horas respectivamente, (e) muestra el perfil de dureza de Ti-6Al-4V y Zr-2.5Nb después de endurecimiento por difusión.

La figura 6 muestra perfiles de dureza obtenidos en muestras de Zr-2.5Nb después del proceso de difusión en vacío (685 °C durante 10 horas). El óxido inicial representa grosor de óxido antes de tratamiento de difusión en vacío. La oxidación se realizó a 635 °C durante tiempos diferentes para producir diferentes grosores de óxido inicial.

5 La figura 7 muestra imágenes metalográficas de muestras con perfil de dureza obtenido en la figura 3 reoxidadas a 635 °C durante 60 minutos.

La figura 8 ilustra indentaciones Rockwell que muestran la resistencia al daño de composición de circonio oxidado tipo Davidson (a) y (b) y (c) y (d) composición descrita en esta invención con una profundidad total de endurecimiento de 20 a 25 micrómetros.

10 La figura 9 muestra resultados de desgaste de la prueba pasador-en-disco (pin-on-disk) de CoCr de fundición rico en carbono contra sí mismo y una de las composiciones de circonio oxidado contra sí misma (zona endurecida total de 20 a 25 micrómetros) descrita en esta invención.

La figura 10 muestra el perfil de concentración de oxígeno de la zona de difusión. Se realizaron análisis usando microsonda Auger de barrido con tensión de aceleración de 10 kV; corriente de sonda de 18 nA y haz de electrones a 30° para muestra normal. Se retuvo óxido sobre la muestra tras tratamiento en vacío.

15 La figura 11 ilustra el perfil de microdureza de composición de circonio oxidado tipo Davidson y algunas de las composiciones descritas en esta invención. Se realizó microdureza usando un indentador Knoop en una carga de 10 g.

20 La figura 12 muestra imágenes metalográficas en sección transversal; (a) composición de circonio oxidado tipo Davidson, (b) oxidado a 635 °C durante 75 minutos y endurecido por difusión a 585 °C durante 10 horas, (c) oxidado a 690 °C durante 60 minutos y endurecido por difusión a 685 °C durante 20 horas, y (d) oxidado a 635 °C durante 75 minutos y endurecido por difusión a 750 °C durante 20 horas. Las líneas de puntos en las imágenes muestran la demarcación de capas.

25 La figura 13 muestra un patrón XRD de (a) circonio oxidado tipo Davidson y (b) una de las composiciones de esta invención. M(-111) y M(111) son del plano -111 y del plano 111, T(111) es del plano tetragonal 111. El pico T(111) para la nueva composición es insignificante, lo que indica una fase tetragonal más pequeña en el óxido comparado con el óxido del circonio oxidado de tipo Davidson. Se realizó análisis de fase monoclinica usando la norma ASTM F 1873.

30 Las figuras 14 (a) y (b) muestran una composición de circonio oxidado tipo Davidson; (c) y (d) muestran una de las composiciones de esta invención. La muestra mostrada en (c) y (d) se oxidó a 690 °C durante 60 minutos y se endureció por difusión a 685 °C durante 20 horas. Se retuvo óxido sobre la superficie. Esta es una sección transversal longitudinal de la muestra. La orientación de la fase secundaria es diferente en sección transversal. Se dibuja una línea de puntos para mostrar lo lejos que está presente la fase secundaria en el óxido. Se toman imágenes de las muestras usando modo de electrones retrodispersados con tensión de aceleración de 20 kV.

35 La figura 15 ilustra (a) un óxido de composición de circonio oxidado tipo Davidson, y (b) un óxido de la presente invención. Las zonas blancas brillantes en la imagen (b) son fase secundaria.

La figura 16 muestra la relación de concentración atómica de oxígeno a concentración atómica de circonio de la composición de circonio oxidado tipo Davidson y que se describe en esta invención. El análisis de perfil de profundidad se realizó usando espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (A1 α_1 , ángulo de salida 45°) y una pistola iónica para bombardeo (Ar+, 3 keV, tasa de bombardeo de sílice a 48 angstroms/minuto).

40 La figura 17 ilustra un ajuste de función de error en las indentaciones de microdureza en la zona endurecida por difusión para estimar la profundidad del endurecimiento. Los valores de difusividad son en cm/s y son aproximados. El tiempo es en segundos y la distancia es en micrómetros.

45 La figura 18 ilustra la microestructura de (a) barra de materia prima de Zr-2.5Nb según se recibe, (b) oxidada a 635 °C durante 75 minutos y endurecida por difusión a 585 °C durante 10 horas, (c) oxidada a 690 °C durante 60 minutos y endurecida por difusión a 685 °C durante 20 horas, y (d) oxidada a 635 °C durante 75 minutos y endurecida por difusión a 750 °C durante 20 horas, y (e) oxidada a 850 °C durante 20 minutos y endurecida por difusión a 850 °C durante 22 horas. Las muestras se pulieron usando técnicas de metalografía estándar y se tiñeron con calor para revelar el tamaño de grano.

Descripción detallada de la invención

50 Como se emplea en esta memoria, “un” o “una” significa uno o más. A menos que se indique de otro modo, el singular contiene el plural y el plural contiene el singular.

Como se emplea en esta memoria, “aleación de circonio” está definida ampliamente, e incluye aleaciones que tienen al menos el 5 % (en peso) circonio. Las aleaciones pueden ser de circonio, titanio, hafnio y niobio. Las aleaciones pueden ser policristalinas o amorfas o cristales individuales o combinaciones de los mismos.

Como se emplea en esta memoria, “cerámico” se define como un compuesto químico de un metal (o un constituyente de metal en una aleación) y uno o más no metales, incluyendo carbono, oxígeno, nitrógeno, boro, y combinaciones de los mismos. Si bien la realización preferida de la cerámica de la presente invención es un óxido, la cerámica de la presente invención incluye óxidos, carburos, nitruros, boruros, y cualquier combinación de los mismos. Como se emplea en esta memoria, “capa cerámica” se define como un estrato de material que consiste en cerámica que forma una parte de un material mayor. Como se emplea en esta memoria, el término “recubrimiento de cerámica” se refiere a una capa de superficie transformada, película de superficie, óxido de superficie, nitruro, carburo, boruro (o combinación de los mismos) presente en el sustrato de aleación o metal.

Como se emplea en esta memoria, “especies de formación de cerámica” se define como oxígeno, carbono, nitrógeno, boro, y cualquier combinación de los mismos. Es preferible que la especie de formación de cerámica esté en fase gas durante la formación de la capa cerámica, aunque es posible y dentro del alcance de la presente invención en donde la especie de formación de cerámica está presente en una fase distinta a la fase gas. Un ejemplo no limitativo de una realización en fase no gas es en donde la especie de formación de cerámica está en fase sólida en contacto con el sustrato en el que se va a introducir. La especie de formación de cerámica, además de formar una cerámica, también actúa como especie de endurecimiento por difusión en la formación de una zona de difusión.

La “zona de difusión” se define como la zona debajo de la superficie de cerámica (si está presente una superficie de cerámica) o en la propia superficie (si no está presente una superficie de cerámica) y que comprende una especie de endurecimiento por difusión. “Especie de endurecimiento por difusión” se define como carbono, oxígeno, nitrógeno, boro, o cualquier combinación de los mismos. La “zona endurecida por difusión” se define como la parte de la zona de difusión que tiene dureza al menos 1,1 veces superior a la dureza de sustrato.

Como se emplea en esta memoria, “aleación biocompatible” se define como las combinaciones de aleación que se usan actualmente en el sector ortopédico. Ejemplos de dichas aleaciones incluyen cobalto-cromo-molibdeno, titanio-aluminio-vanadio, níquel-titanio y circonio-niobio. Las otras aleaciones biocompatibles que son referidas en esta invención son las aleaciones que se hacen de circonio, titanio, tántalo, niobio, hafnio, o combinación de los mismos.

Como se emplea en esta memoria, el término “vacío” se refiere a una presión inferior a aproximadamente 1,33 Pa (10^{-2} torr).

Implantes que comprenden circonio oxidado tipo Davidson han demostrado reducir significativamente el desgaste de polietileno. Esta significativa reducción de desgaste se atribuye a su superficie de cerámica. El implante de circonio oxidado típicamente tiene una superficie cerámica (óxido de circonio) de 4 a 5 micrómetros de grosor que se forma mediante un proceso de difusión impulsado térmicamente en aire. Debajo del óxido de circonio hay una capa de difusión dura rica en oxígeno de aproximadamente 1,5 a 2 micrómetros. La totalidad de las zonas endurecidas (óxido más aleación endurecida por difusión) producen el implante resistente a abrasión microscópica (terceros cuerpos tales como cemento óseo, viruta de hueso, restos de metal, etc.) y ligeramente menos resistente a impacto macroscópico (instrumentación quirúrgica y de contacto de luxación/subluxación con cubiertas acetabulares metálicas). Sin embargo, como todos los materiales convencionales de implantes médicos, los implantes de circonio oxidado tipo Davidson son susceptibles a daño provocado por luxación y subluxación (macroscópica). Aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que esta susceptibilidad se debe al grosor relativamente pequeño de las zonas endurecidas totales (óxido de 5 micrómetros más zona de difusión de 1,5 a 2 micrómetros) en los productos de circonio oxidado tipo Davidson. Aunque los implantes de circonio oxidado tipo Davidson se comportan mejor que la mayoría de materiales en aplicaciones duro-sobre-blando, la pequeña zona endurecida no es ideal para aplicaciones de apoyo duro-sobre-duro. La resistencia a la abrasión del circonio oxidado y otras aleaciones comunes de implante se puede mejorar aumentando la profundidad de la totalidad de las zonas endurecidas. Dichas aleaciones endurecidas son adecuadas para articulación contra polímeros blandos (tales como UHMWPE, XLPE, poliuretano, etc.) y en aplicaciones de apoyo duro-sobre-duro contra aleaciones endurecidas semejantes, contra aplicaciones de CoCr, cerámica (alúmina, silicio nitruro, carburo de silicio, zirconia, etc.), y otros materiales duros tales como diamante, carbono semejante a diamante, etc.

La figura 6 muestra cuatro tipos de perfiles de dureza obtenidos en muestras de aleación Zr-2.5Nb usando una realización del método de la presente invención. Los cuatro perfiles obtenidos son Perfil 1: función uniforme, Perfil 2: una combinación de función uniforme y función exponencial, Perfil 3: una combinación de función exponencial y función de error, Perfil 4: función de error. Como se tratará en detalle, la forma resultante del perfil de dureza fue cuidadosamente controlada por el grosor de óxido, temperaturas y tiempo de tratamiento de oxidación y vacío. En este ejemplo particular, el grosor inicial de óxido se varió variando el tiempo de oxidación a una temperatura constante de 635 °C. Se oxidaron muestras durante 5 minutos, 15 minutos, 30 minutos y 60 minutos respectivamente. Todas las muestras se trataron en vacío a 685 °C durante 10 horas. Tras el tratamiento en vacío las cuatro muestras produjeron cuatro perfiles diferentes como se muestra en la figura 6. El óxido se retuvo en la muestra con perfil 4 y se disolvió completamente en muestras con perfiles 1 a 3. Cada uno de estos perfiles puede tener una ventaja distinta sobre los otros. Por ejemplo, si la etapa de oxidación se debe eliminar tras el tratamiento en vacío para formar óxido, entonces los Perfiles 1 a 3 pueden producir un óxido de alta integridad predominantemente libre de defectos comparado con el Perfil 4. La figura 7 muestra imágenes metalográficas del óxido formado en muestras con perfiles diferentes. Estas muestras se oxidaron tras el tratamiento en vacío a 635 °C

durante 1 hora para producir óxido de 5 a 6 micrómetros de grosor. Como se puede ver, el óxido en el perfil 4 se agrietó y no era uniforme comparado con el formado en los Perfiles 1 a 3. Se cree que esto es provocado por la falta de plasticidad de la zona endurecida por difusión que no puede absorber esfuerzos generados durante la reoxidación. Este ejemplo ilustra otra realización de la invención que se describirá. Si se desea la reoxidación de las muestras de aleación tras el proceso de endurecimiento por difusión, es importante obtener un perfil de difusión adecuado (Perfiles 1 a 3). El perfil de difusión apropiado asegura una formación de óxido sustancialmente libre de defectos tras el tratamiento en vacío. El proceso de oxidación típicamente se acompaña por la expansión de volumen de la superficie (óxido). Si los esfuerzos generados durante la expansión de volumen son absorbidos en el sustrato, puede llevar a defectos tales como grietas y poros en el óxido. Un ejemplo de dichos defectos en el óxido se muestra en la figura 7 (Perfil 4). Grietas y poros pueden comprometer la integridad del óxido y pueden llevar al desconchado del óxido. Otro tipo de defecto que se anticipa en esta descripción es la uniformidad de la interfaz óxido-metal. La figura 7 muestra un ejemplo de interfaz ondulada formada en muestras de Perfil 3. Hay pocos poros y grietas pero hay zonas donde el grosor de óxido es inferior al 50 % del grosor de óxido nominal. Dicho tipo de interfaz ondulada puede ser inaceptable para un implante médico dado que hay un potencial compromiso de la integridad del óxido.

En una aplicación de implante médico, es deseable que el óxido (u otra capa cerámica) formado sea sustancialmente libre de defectos. Cuando el óxido se forma en sustrato de aleación de circonio, hay expansión de volumen ya que se añaden átomos de oxígeno en la matriz de circonio. Esta expansión de volumen lleva a una significativa cantidad de esfuerzos que es necesario disipar. Si el sustrato por debajo es significativamente quebradizo con el que empezar, se pueden formar poros y grietas en el óxido para disipar los esfuerzos. También puede llevar a una interfaz ondulada entre el óxido y el metal. A veces también puede llevar al desconchado del óxido. Los defectos en el óxido se pueden clasificar en general como poros y grietas. Los poros pueden ser circulares o alargados y pueden estar en la superficie o en la interfaz. Las grietas pueden ser perpendiculares a la interfaz óxido metal, y/o pueden ser paralelas a la interfaz óxido metal. Otro tipo de defecto que se anticipa en esta descripción es la interfaz óxido metal ondulada y óxido delaminado o desconchado. Un objeto de la presente invención es producir una capa cerámica sustancialmente libre de defectos con una zona endurecida por difusión más gruesa. Como se ha mencionado previamente, tras las enseñanzas de la técnica anterior de Kemp y Davidson, se puede obtener una zona de difusión más gruesa pero produce un óxido que no es sustancialmente libre de defectos. Por ejemplo, la figura 2(a) muestra que el óxido se separa de la interfaz óxido metal. La figura 2(b) muestra una grieta perpendicular a la interfaz óxido metal. La figura 7 (perfil 4) muestra óxido con varios poros alargados, y grietas que son paralelas a la interfaz. La figura 7 (perfil 3) muestra un ejemplo de otro tipo de defecto donde la interfaz óxido metal es ondulada. El objeto de esta invención es formar una capa cerámica que esté sustancialmente libre de dichos defectos. Los defectos en la capa cerámica se evalúan en una muestra metalográfica en sección transversal a amplificación x1000 con campo de visión de aproximadamente 100 x 80 micrómetros. La capa cerámica sustancialmente libre de defectos de la presente invención se caracteriza por a) diámetro de poro promedio inferior al 15 % del grosor de capa cerámica, b) longitud de grieta promedio paralela a la interfaz capa cerámica/metal que sea inferior al 25 % del grosor de capa cerámica, (c) anchura de abertura promedio de la grieta perpendicular a la interfaz de capa cerámica/metal que sea inferior al 15 % del grosor de capa cerámica y (d) la diferencia entre grosor de capa cerámica promedio y mínimo que sea inferior al 50 % del grosor de óxido nominal. Es posible que todos los defectos descritos anteriormente puedan aparecer en un campo de visión o únicamente unos pocos de ellos en una visión y todos los restantes en otra visión. La capa cerámica libre de defectos de la presente invención se define como aquella en la que defectos mencionados anteriormente no se ven en al menos 3 de 5 campos de visiones elegidas aleatoriamente. La capa cerámica que es sustancialmente libre de dichos defectos se denomina libre de defectos.

En la presente invención, hay implante médico y un método para producir el implante médico; el implante médico tiene una capa cerámica libre de defectos que comprende una fase secundaria junto con zona endurecida por difusión por debajo de la capa cerámica. Esto se consigue mediante control cuidadoso de las temperaturas de formación de cerámica y de endurecimiento por difusión. En un aspecto de esta invención, esto lleva a un perfil preferido de la zona endurecida por debajo de la capa cerámica. En otro aspecto de la invención, la capa cerámica se retiene preferencialmente en la superficie y comprende una fase secundaria. En otro aspecto de la invención, se obtiene un perfil de dureza adecuado si se requiere reformación de la capa cerámica tras el endurecimiento por difusión. En otro aspecto de la presente invención, la zona de difusión comprende una estructura por capas. En otro aspecto de la presente invención, se forma una película metálica endurecida en la superficie de la capa cerámica.

El efecto de la zona endurecida en la tolerancia al daño se evaluó mediante una indentación Rockwell y realizando una prueba de desgaste. La figura 8 muestra imágenes de electrones retrodispersados de las indentaciones en composición de circonio oxidado tipo Davidson y que se describe en esta invención. El daño se produjo en un disco plano por indentación de la superficie con un indentador Rockwell (diamante) con una carga de 667,23 N (150 lbf). Las figuras 8 (a) y 8 (b) muestran daño producido en la composición de circonio oxidado tipo Davidson. Cabe señalar que el esfuerzo aplicado es muy superior al esperado en el cuerpo. La indentación ha provocado que el óxido se agriete en dirección circunferencial y radial. La zona brillante en el centro es sustrato Zr-2.5Nb expuesto. La zona grisácea es óxido. Debido a la cantidad de esfuerzo inducido durante la indentación, el óxido en los cantos de la indentación se agrieta y se retira junto con el material de sustrato. Las figuras 8 (c) y 8 (d) muestran daño producido en una de las composiciones de la presente invención. Esta muestra se oxidó a 635 °C durante 75

minutos y luego se endureció por difusión a 685 °C durante 10 horas a una presión de 0,0133 Pa (10^{-4} torr). El óxido (aproximadamente 4 micrómetros de grosor) se retuvo en esta muestra. La capa metálica endurecida formada en la superficie se eliminó mediante pulido con diamante antes de la prueba. La zona endurecida total de esta muestra es de 20 a 25 micrómetros. El daño en esta muestra es significativamente menor para la nueva composición que para la composición de circonio oxidado tipo Davidson. Se expone menos cantidad de sustrato Zr-2.5Nb en el centro. La capa cerámica no se elimina a lo largo de los cantos de la muestra. Aunque la composición de circonio oxidado tipo Davidson fue un gran avance para los implantes médicos y continúa siendo superior a otros materiales médicos convencionales, este ejemplo muestra la marcada mejora en la resistencia al daño obtenida sobre las composiciones de circonio oxidado tipo Davidson. La figura 9 muestra resultados de un estudio de desgaste cuando una composición de la presente invención (en este caso, un óxido cerámico) se articula contra sí misma en una prueba de pasador en disco. La prueba se ejecutó en un probador de pasador en disco y se aplicó una carga de 10 N durante 1 Mciclo. La carga se aumentó a 50 N a aproximadamente 0,5 Mciclos. Se usó solución de Ringer lactato como medio de prueba. Los discos eran planos y los pasadores tenían un radio de 100 mm. Los discos y pasadores de Zr-2.5Nb se oxidaron a 635 °C durante 120 minutos y luego se endurecieron por difusión a 685 °C durante 10 horas. El óxido (aproximadamente 7 micrómetros) se retuvo tras el proceso de endurecimiento por difusión. La capa metálica y parte del óxido se eliminaron mediante pulido con diamante antes de la prueba. Los pasadores se usaron en estado endurecido por difusión y comprendían capa endurecida metálica sobre el óxido y la zona de difusión estratificada por debajo del óxido. También se hizo una comparación con el estándar actual de apoyos duro-sobre-duro, CoCr de fundición rico en carbono. El desgaste de la nueva composición fue aproximadamente 34 veces inferior al de acoplamiento de CoCr contra CoCr. La prueba de pasador en disco no tiene en cuenta las restricciones geométricas encontradas en una articulación de cadera, rodilla o espinal. Otro objeto de la presente invención es tener en cuenta también los aspectos geométricos de la articulación. Se sabe bien que el desgaste en una articulación de cadera duro-sobre-duro es bifásico. La primera fase del desgaste es un desgaste de rodaje y la segunda fase es desgaste un desgaste de estado estacionario. En la fase de rodaje, se desgastan las asperezas de los componentes emparejados. Tras el desgaste de rodaje, sobre la base de la geometría de componente y la tiesura de los componentes, se forma una película fluida entre los componentes emparejados. Esto se denomina típicamente como desgaste de estado estacionario. El desgaste en estado estacionario típicamente es inferior al desgaste de rodaje. Uno de los planteamientos para reducir el desgaste de rodaje y en estado estacionario es usar una articulación metal-cerámica como enseña Fisher et al. (solicitud de patente de EE. UU. 2005/0033442) y Khandkar et al. (patente de EE. UU. n.º 6.881.229). Aunque esto reducirá la liberación de iones de metal, todavía prevalece el riesgo de fractura del componente cerámico.

En otro planteamiento, Lippincott y Madley (patente de EE. UU. n.º 6.059.830) enseñan la aplicación de restricciones geométricas a los componentes emparejados de cadera. La patente '830 enseña el uso de componentes de manera que la diferencia de radio de los componentes emparejados sea inferior a 50 micrómetros. Esta pequeña diferencia de radio promoverá la formación de película fluida más gruesa y así un desgaste reducido de componentes metálicos emparejados. La desventaja de este método es que se requiere un entorno de fabricación sofisticado para producir componentes con dichas tolerancias estrechas. Los inventores de la presente invención han encontrado que no es necesario un planteamiento de fabricación tan exigente. Una película fluida más gruesa también se puede formar usando aleaciones con menor módulo elástico (E) tales como, por ejemplo, aleaciones de Zr y/o Ti (que tienen, por ejemplo, $E < 120$ GPa), en lugar de usar aleaciones con mayor módulo elástico tales como aplicaciones de CoCr (que tiene, por ejemplo, E típicamente superior a 200 GPa). Esto permite usar otros sistemas de metal y aleación metálica (distintos a circonio y/o titanio) en la presente invención como sustrato del implante médico cuando el módulo elástico de dichos sistemas de metal y aleación metálica es inferior a 200 GPa. En un aspecto de la invención, la diferencia radial entre los componentes emparejados de la presente invención se mantiene superior a 50 micrómetros y sobre la base del radio del componente usado puede tener hasta 150 micrómetros o mayor.

Aunque la mayor parte de la exposición está relacionada con oxidar composiciones cerámicas, la presente invención abarca también composiciones cerámicas (entre otras se incluyen óxidos, nitruros, boruros, carburos, y cualquier combinación de los anteriores). La composición cerámica de la presente invención tiene una zona endurecida por difusión sustancialmente más gruesa que las composiciones de circonio oxidado tipo Davidson. La zona de difusión de las composiciones de la presente invención tiene una estructura por capas a diferencia de la zona de difusión de las composiciones tipo Davidson de la técnica anterior. El grosor de la zona de difusión es al menos igual al de la capa cerámica formada en la superficie de dicho implante. Esto se consigue por aplicación de procesos específicos y la formación de una composición novedosa. La figura 10 muestra una comparación de perfil de concentración de oxígeno de la zona de difusión de composición de circonio oxidado tipo Davidson y el de una composición de la presente invención. La zona de difusión rica en oxígeno en la composición de circonio oxidado tipo Davidson tiene entre 1 y 2 micrómetros. La concentración de oxígeno en la interfaz (entre el óxido y zona endurecida por difusión) es aproximadamente igual al límite de solubilidad de oxígeno en circonio alfa que es aproximadamente un 9 % (en peso) o 30 % atómico. En las composiciones mostradas en la figura 10, la zona de difusión rica en oxígeno es superior a 15 micrómetros. La figura 11 muestra una comparación de perfiles de microdureza de la composición de circonio oxidado tipo Davidson con una de las composiciones de la presente invención. La profundidad de endurecimiento es significativamente mayor en la composición de la presente invención comparada con la composición tipo Davidson. Dos perfiles (585 °C - 10 horas y 685 °C - 10 horas) parecen seguir un tipo de perfil exponencial de función de error. Muestras endurecidas por difusión a 750 °C parecen seguir una combinación de función uniforme y de error/exponencial. Estas combinaciones de diferentes funciones parecen originarse de la

microestructura por capas de la zona endurecida por difusión y están relacionadas con el grosor del óxido retenido en la superficie. La figura 12 muestra imágenes metalográficas anodizadas en sección transversal de las composiciones de circonio oxidado tipo Davidson y nuevas composiciones endurecidas por difusión de la presente invención. La figura 12 (a) muestra la composición de circonio oxidado tipo Davidson. Se caracteriza por el óxido y una zona endurecida por difusión sin determinar muy pequeña. La estructura por capas de la zona endurecida por difusión de la presente invención está ausente en la composición tipo Davidson. La profundidad de endurecimiento total de esta composición es aproximadamente de 7 micrómetros. La figura 12 (b) ilustra la composición de la presente invención. Esta composición particular tiene óxido de circonio y la zona de difusión que se caracteriza por al menos dos capas. La primera capa está debajo del óxido y la segunda capa está debajo de la primera capa. El grosor de la segunda capa es inferior a la primera capa. La profundidad de endurecimiento total es aproximadamente 12 micrómetros.

La figura 12 (c) muestra otra realización de la composición de la presente invención. Esta composición particular tiene óxido de circonio en la superficie y la zona de difusión que se caracteriza por al menos tres capas. La primera capa está debajo del óxido, la segunda capa está debajo de la primera capa y la tercera capa está debajo de la segunda capa. El grosor de la primera capa es mayor que la segunda capa y el grosor de segunda capa mayor que la tercera capa. La profundidad de endurecimiento total es aproximadamente de 30 micrómetros. La figura 12 (d) muestra otra realización de la composición de la presente invención. Esta composición particular tiene un grosor de capa óxido de circonio que es inferior a 0,2 micrómetros y difícil de determinar bajo un microscopio óptico. La primera capa está debajo del óxido delgado. La segunda capa está debajo de la primera capa y la tercera capa está debajo de la segunda capa. Todas las capas en esta composición particular tienen grosores similares. En un aspecto de esta invención, el óxido se retiene preferencialmente en la superficie (figuras 12(b), 12(c) y 12(d)) durante el tratamiento en vacío. Este aspecto particular lleva a distinciones adicionales entre la composición de circonio oxidado tipo Davidson y la de la presente invención. El contenido monoclinico de la composición descrita en esta invención es típicamente superior al 96 % (v/v). El contenido monoclinico típico de la composición de circonio oxidado tipo Davidson es inferior al 93 % (v/v) (V. Benezra, S. Mangin, M. Treska, M. Spector, G. Hunter and L. Hobbs, Materials Research Society Symposium Proceedings, Volumen 550, Simposio celebrado el 30 de Nov. - 1 de Dic. de 1998, Boston, Massachusetts, EUA, L. Hobbs, V. Benezra Rosen, S. Mangin, M. Treska and G. Hunter, International Journal of Applied Ceramic Technology, 2(3), 221-246, 2005 y Sprague, J., Aldinger, P., Tsai, S., Hunter, G., Thomas, R., and Salehi, A., "Mechanical behavior of zirconia, alumina, and oxidized zirconium modular heads", ISTA 2003, vol. 2, S. Brown, I.C. Clarke, y A. Gustafson (eds.), International Society for Technology in Arthroplasty, Birmingham, AL, 2003.). La figura 13 muestra el patrón de difracción de rayos X de un circonio oxidado tipo Davidson y el patrón de difracción de rayos X de la composición de la presente invención. La reflexión de fase tetragonal está presente prominentemente en composición tipo Davidson mientras que es insignificamente pequeña en la composición descrita en esta invención. El contenido monoclinico típico de la composición de la presente invención es igual o superior al 96 % (véase la Tabla 1). El circonio oxidado tipo Davidson se produjo por oxidación a 635 °C durante 75 minutos. Se produjo una realización de la composición de la presente invención por oxidación a 635 °C durante 150 minutos y endurecimiento por difusión en vacío a 685 °C durante 10 horas a 0,0133 Pa (10⁻⁴ torr). El óxido se retuvo al final del proceso. La capa endurecida metálica y parte del óxido se eliminaron por pulido mecánico antes de análisis por difracción de rayos X. Las fases restantes son lo más probablemente cúbicas, tetragonales o amorfas o una combinación de las mismas.

Tabla 1: Análisis de porcentaje de contenido monoclinico del circonio oxidado tipo Davidson y una de las composiciones descritas en esta invención.

Muestra	Circonio oxidado tipo Davidson	Composición de la presente invención
1	84±2	97±1
2	82±1	98±2
3	82±1	98±1
Hobbs et al.	<93	—
Sprague et al.	88±3	—

A temperatura ambiente, el óxido de circonio es estable como fase monoclinica. Se cree que el tratamiento prolongado a temperatura elevada lleva a esta distinción entre las dos composiciones. Otra distinción en la composición entre la composición tipo Davidson y la de la presente invención es la estructura de la capa cerámica. En la composición oxidada tipo Davidson se ve una fase secundaria distinta en las inmediaciones de la interfaz entre el óxido y el sustrato. Esta fase secundaria se extiende desde el sustrato a través de la interfaz adentro del óxido. Esta fase penetra en una extensión de aproximadamente 3/4 o menos del grosor de óxido. Únicamente en raras ocasiones, esta fase se ve en la superficie exterior de la composición de circonio oxidado tipo Davidson. A diferencia

de la composición oxidada tipo Davidson, la composición de la presente invención muestra esta fase secundaria distinta a través del grosor entero de la capa cerámica. En la composición oxidada tipo Davidson, esta fase secundaria distinta es visible únicamente hasta una cierta profundidad en el óxido desde la interfaz óxido-metal. La figura 14 muestra imágenes de microscopio electrónico de barrido de la sección transversal que muestra óxido de la composición de circonio oxidado tipo Davidson y de la presente invención. En la composición tipo Davidson del óxido de circonio, la fase secundaria está presente desde la interfaz óxido/metal hasta como mucho 3/4 del grosor de óxido (figuras 14 (a) y 14 (b)). Ocasionalmente se ve en la superficie del óxido. Esto es congruente con lo informado por Benezra et al. y Hobbs et al. Mientras que, en la composición de la presente invención, la fase secundaria está presente a través del grosor entero del óxido (figuras 14 (c) y 14(d)). Aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que esto se debe al prolongado tratamiento en vacío. La figura 15 muestra imágenes de microscopio electrónico de barrido de la superficie del óxido. No se ve fase secundaria en la superficie de la composición de circonio oxidado tipo Davidson (figura 15 (a)). La composición descrita en esta invención muestra claramente presencia de fase secundaria en la superficie (figura 15 (b)). Cabe señalar que esta distinción es visible cuando la capa cerámica es retenida en la superficie al final del tratamiento en vacío. Si se realiza reformación de la capa cerámica tras el tratamiento de difusión, puede no haber presente fase secundaria hasta la superficie. Como se ha indicado previamente, por debajo de la capa cerámica hay una estructura por capas de zona de difusión. La Zr-2.5Nb comprende dos fases, alfa (hexagonal) y beta (cúbica). La zona de difusión es predominantemente fase alfa (hexagonal). Una cantidad menor de fase beta (cúbica) (inferior al 7 % (v/v)) puede estar presente en la primera capa de la zona de difusión. La primera capa es predominantemente fase alfa y la fracción de volumen de fase beta aumenta gradualmente en la capa de difusión hacia el sustrato. Si la aleación de circonio es predominantemente de única fase (alfa) entonces la fase beta en la zona de difusión será significativamente menor que lo es en el sustrato.

En una realización de la composición de la presente invención, cuando la capa cerámica se retiene en la superficie durante el tratamiento en vacío, sobre la base de la presión y temperatura usadas, se forma superficie endurecida metálica en la capa cerámica junto con la zona de difusión formada por debajo de la capa cerámica. Esta zona endurecida metálica es el resultado de la reacción en la interfaz capa cerámica /vacío. La figura 16 muestra la relación de concentración atómica de oxígeno a concentración atómica de circonio de la composición de circonio oxidado tipo Davidson y una de las composiciones descritas en esta invención. Si se ignora la contaminación orgánica en la superficie, la relación O/Zr de la composición tipo Davidson empieza en 1,4 y parece ser constante a través del grosor evaluado en este análisis. Para la nueva composición descrita en esta invención, la relación O/Zr empieza en 0,3 y aumenta gradualmente a 1,2 en el óxido. La capa superior de 0,2 micrómetros mostrada en la imagen es la capa endurecida metálica descrita en esta invención. Esta capa puede ser retenida o no en el implante médico final. Debajo de esta capa endurecida metálica está la capa cerámica (en este caso, un óxido) y debajo del óxido está la estructura por capas de la zona de difusión. La composición del óxido descrito en esta invención parece ser ligeramente más deficiente en oxígeno comparada con la composición tipo Davidson. Cabe señalar que este análisis se realizó usando espectroscopio de fotoelectrones de rayos X (XPS). La superficie se analizó mientras se eliminaba (bombardeaba) usando una pistola de iones. Las profundidades son aproximadas y son sobre la base de la tasa de bombardeo de dióxido de silicio. XPS es sensible a contaminación orgánica de superficie (carbono-oxígeno) y por tanto muestra mayor relación O/Zr en la superficie. Es razonable suponer que las pocas capas superiores (0,03 micrómetros) son los contaminantes de superficie.

Las capas de cerámicas endurecidas por difusión de esta invención se producen empleando tres procesos. Todos los procesos se pueden realizar en una única o en múltiples etapas. Los procesos con (1) formación de capa cerámica (es decir, oxidación, nitruración, boruración, carburización, o cualquier combinación de las mismas), (2) endurecimiento por difusión, y opcionalmente, (3) formación de capa cerámica. Si la capa cerámica se retiene en la superficie durante el endurecimiento por difusión, el proceso 1 y 2 pueden ser suficientes. Si la aplicación final es de manera que no se requiere una capa cerámica en la superficie, temperatura y tiempo se eligen de tal manera que el proceso 2 disolverá completamente la capa cerámica. Como alternativa, la capa cerámica de superficie se puede eliminar mediante medios mecánicos, químicos o electroquímicos. Cuando la capa cerámica se retiene en la superficie puede formar una capa endurecida metálica en el óxido. Esta película puede eliminarse o no para el producto final. Si la capa cerámica se disuelve completamente en el sustrato y se desea reformación de la capa cerámica, entonces se obtiene un perfil de difusión que producirá una gran integridad y capa cerámica libre de defectos durante el proceso de formación de capa cerámica. Este perfil de difusión puede ser una función exponencial, una función de error, una uniforme, o cualquier combinación secuencial de las mismas (figura 6, Perfiles 1 a 3). Cabe señalar que algunas de estas funciones también pueden ser polinómicas lineales o de orden mayor. Cabe señalar que la combinación de perfil de difusión y óxido retenido se obtiene a través de un cuidadoso control de tiempo, temperatura y presión durante el proceso de formación de capa cerámica y el proceso de endurecimiento por difusión.

Para aleaciones con base de Zr-Nb, el implante resistente a daño es de manera que tiene grosores de capa cerámica que van de 0,1 a 25 micrómetros y una zona endurecida por difusión (DHZ) significativamente superior a 2 micrómetros. La DHZ puede ser de 70 micrómetros o mayor. La DHZ se define como la región que tiene dureza al menos 1,1 veces la dureza de sustrato.

Hay tres métodos generales para producir la composición de la presente invención. Se debe entender que variaciones por medio de sustituciones y alteraciones de estos métodos generales que no se aparten del espíritu y alcance de la invención se entiende que están dentro del alcance de la invención. De esta manera, los métodos

generales descritos más adelante son meramente ilustrativos y no exhaustivos. En cada uno de los ejemplos proporcionados, las etapas de formación de capa cerámica son etapas de oxidación (que producen de ese modo óxidos cerámicos). Se debe entender que estas etapas no se limitan a oxidación y la formación de óxidos cerámicos; además o como alternativa a una etapa de oxidación, se puede usar una etapa de carburación, una etapa de boruración, una etapa de nitruración, o cualquier combinación de las mismas (incluyendo una combinación de oxidación y una o más de otras etapas). De esta manera, la cerámica así producida puede ser cualquiera o una combinación de un óxido, nitruro, boruro y carburo.

En el Método A, en la superficie resistente a daño se forman el óxido cerámico y una zona endurecida por difusión gruesa realizando las siguientes etapas de proceso:

1. Formación de capa cerámica. Oxidación por difusión de oxígeno en aire a temperatura inferior a 700 °C durante tiempos superiores a 5 minutos. El tiempo de oxidación se puede aproximar por relación parabólica del tiempo y el grosor de óxido ($x^2 = kt$, donde k es una constante, t es el tiempo y x es el grosor del óxido, k es función de la temperatura). En ciertos casos también se puede emplear una relación polinómica cúbica o de orden superior.
2. Endurecimiento por difusión. Tratar bajo vacío o bajo gas inerte dicho implante interior en un intervalo de temperaturas de 500 °C a 1000 °C durante un periodo de superior a 1 hora en vacío a una presión inferior a la atmosférica (típicamente inferior a 1,33 Pa (10^{-2} torr)). Esta etapa disuelve ya sea parcial o completamente la capa de óxido formada en la etapa 1. Los átomos de oxígeno liberados así son impulsados más profundamente dentro del sustrato de aleación, endureciendo el material. El tiempo y la temperatura necesarios para obtener una cierta profundidad de endurecimiento por difusión se pueden estimar de una relación de función de error. La dureza a profundidad d (H_d) es dada por:

$$H_d = H_i + (H_i - H_o) \operatorname{erf} \left[\frac{-d}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

donde, H_i es la dureza en la interfaz, H_o es la dureza del sustrato principal significativamente alejado de la zona de difusión, D es la difusividad de especies de difusión a la temperatura de tratamiento en vacío y t es el tiempo de tratamiento, "erf" es la función de error. Todos los parámetros se deben usar en unidades coherentes. La difusividad del oxígeno se puede obtener de la bibliografía publicada. En esta relación, se asume que la dureza es directamente proporcional al oxígeno en todos niveles de concentración, y la difusividad de la especie de difusión es independiente de la concentración. Esta es una visión simplista para estimar aproximadamente la profundidad del endurecimiento. Los expertos en la técnica pueden hipotetizar diferentes relaciones de la especie de difusión y la dureza, y pueden obtener una relación diferente pero la forma y perfil generales seguirán lo descrito en esta invención. Como ejemplo, si la relación es una función exponencial o una combinación de uniforme y exponencial o de error, entonces la estimación de profundidad será imprecisa usando la ecuación anterior. Un ejemplo de la misma se muestra en la figura 17. La muestra en la figura 17 (a) se oxidó a 635 °C durante 75 minutos y luego se endureció por difusión posteriormente a 685 °C durante 10 horas. El óxido se retuvo en esta muestra tras el tratamiento de difusión en vacío. Un ajuste de función de error parece ser adecuado. La muestra en la figura 17 (b) se oxidó a 635 °C durante 75 minutos y luego se endureció por difusión a 750 °C durante 20 horas. Se retuvo una fracción de óxido muy pequeña en la superficie. Un ajuste de función de error no es adecuado para esta muestra particular. Parece que la combinación secuencial de ajuste de función de error y uniforme puede modelar el comportamiento de endurecimiento.

3. Formación de capa cerámica opcional. Opcionalmente, el implante se oxidó posteriormente de nuevo a temperatura inferior a 700 °C en aire durante tiempos superiores a 5 minutos. Como se muestra en las figuras 6 y 7, un perfil de dureza adecuado antes de la oxidación es esencial para producir óxido de alta integridad sustancialmente libre de defectos.

La formación y endurecimiento por difusión de la capa cerámica a temperaturas inferiores a 700 °C ayuda a conservar la microestructura del sustrato. La figura 18 muestra la microestructura de sustrato de muestras endurecidas por difusión a diferentes temperaturas. El tamaño de grano de la barra de materia prima tal como se recibe es inferior a 1 micrómetro (figura 18 (a)). La microestructura muestra orientación de los granos a lo largo de la dirección de laminado. El tamaño de grano de las muestras endurecidas por difusión a 585 °C muestra ligero engrosamiento (figura 18 (b)). Todavía se conserva la orientación de la microestructura. La figura 18 (c) muestra el tamaño de grano de la muestra endurecida por difusión a 685 °C durante 20 horas. El tamaño de grano muestra un apreciable engrosamiento comparado con la barra de materia prima tal como se recibe. La orientación de los granos todavía está presente. La figura 18 (d) muestra la microestructura de muestras endurecidas por difusión a 750 °C durante 20 horas. Hay significativo engrosamiento de los granos. La orientación de los granos ha desaparecido y los granos se han convertido en equiaxiales. El tamaño de los granos es superior a 1 micrómetro. La figura 18 (e) muestra la microestructura de muestras endurecidas por difusión a 850 °C durante 22 horas. Se puede ver un significativo engrosamiento de los granos. El tamaño de los granos es superior a 10 micrómetros. Como alternativa, la segunda etapa se puede realizar a una temperatura y tiempo de manera que parte del óxido formado en la etapa

1 se retenga en la superficie. La tercera etapa de la formación de capa cerámica se puede eliminar totalmente si es suficiente cualquier capa cerámica restante. Cabe señalar que cuando la capa cerámica se retiene en la superficie, en la superficie se forma una delgada película metálica endurecida. La composición de la película se muestra en la figura 16. Esta película puede ser retenida en la superficie o si se desea se puede pulir mediante medios mecánicos, químicos o electroquímicos. Como alternativa, la segunda etapa de endurecimiento por difusión se realiza en una atmósfera inerte tal como compuesta de argón (u otro gas inerte) con presión parcial de oxígeno (u otra especie de endurecimiento por difusión) en el sistema típicamente inferior a 2,67 Pa ($0,2 \times 10^{-2}$ torr) e intervalo de temperaturas de 500 °C a más de 800 °C. Como alternativa, si se desea reformación de la capa cerámica como tercera etapa, se obtiene un perfil de difusión adecuado para producir una capa cerámica de alta integridad, predominantemente libre de defectos (figuras 6 y 7).

En el Método B, en la superficie resistente a daño se forman el óxido cerámico y una zona endurecida por difusión gruesa realizando las siguientes etapas de proceso:

1. Formación de capa cerámica. Oxidación por difusión de oxígeno en aire en un intervalo de temperaturas de 500 °C a 1000 °C (preferiblemente inferior a 700 °C) durante tiempos superiores a 5 minutos. El tiempo de oxidación se puede aproximar por relación parabólica del tiempo y el grosor de óxido ($x^2 = kt$, donde k es una constante, t es el tiempo y x es el grosor del óxido, k es función de la temperatura). En ciertos casos también se puede emplear una relación polinómica cúbica o de orden superior.
2. Endurecimiento por difusión. Tratar bajo vacío (es decir, presión inferior a aproximadamente 1,33 Pa (10^{-2} torr)) o bajo gas inerte dicho implante anterior a una temperatura de inferior a 700 °C. La temperatura y el tiempo exactos se eligen de manera que quede un grosor de óxido deseado sobre la superficie después de que se complete la etapa de tratamiento en vacío. Esta etapa con probabilidad consume parcialmente la capa de óxido formada en la etapa 1. Los átomos de oxígeno liberados así son impulsados más profundamente dentro del sustrato de aleación, endureciendo el material. La profundidad de endurecimiento por difusión se puede estimar a partir de una relación de función de error. La dureza a profundidad d (H_d) es dada por:

$$H_d = H_i + (H_i - H_o) \operatorname{erf} \left[\frac{-d}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

donde, H_i es la dureza en la interfaz, H_o es la dureza del sustrato principal significativamente alejado de la zona de difusión, D es la difusividad de especies de difusión y t es el tiempo de tratamiento, "erf" es la función de error. Todos los parámetros se deben usar en unidades coherentes. La difusividad del oxígeno se puede obtener de la bibliografía publicada. En esta relación, se asume que la dureza es directamente proporcional al oxígeno en todos niveles de concentración, y la difusividad de la especie de difusión es independiente de la concentración. Esta es una visión simplista para estimar aproximadamente la profundidad del endurecimiento. Los expertos en la técnica pueden hipotetizar diferentes relaciones de la especie de difusión y la dureza, y pueden obtener una relación diferente pero la forma y perfil generales seguirán lo descrito en esta invención. Cabe señalar que esta relación es una manera aproximada de estimar la profundidad del endurecimiento. Si el perfil es una función exponencial o combinación de uniforme y exponencial o de error, entonces la estimación de profundidad usando la ecuación anterior será imprecisa. Un ejemplo de la misma se muestra en la figura 17. La muestra mostrada en la figura 17 (a) se oxidó a 635 °C durante 75 minutos y luego se endureció por difusión posteriormente a 685 °C durante 10 horas. Se retuvo óxido en la superficie. Un ajuste de función de error parece ser adecuado. La muestra en la figura 17 (b) se oxidó a 635 °C durante 75 minutos y luego se endureció por difusión a 750 °C durante 20 horas. Se retuvo una fracción de óxido pequeña en la superficie. Un ajuste de función de error no es adecuado para esta muestra particular. Parece que la combinación secuencial de ajuste de función de error y uniforme puede modelar el comportamiento de endurecimiento.

3. Formación de capa cerámica opcional. Opcionalmente, el implante se oxidó posteriormente de nuevo a temperatura inferior a 700 °C en aire durante tiempos superiores a 5 minutos. Como se muestra en las figuras 6 y 7, un perfil de dureza adecuado antes de la oxidación es esencial para producir óxido de alta integridad sustancialmente libre de defectos.

Mediante tratamiento en vacío (o gas inerte) a temperaturas inferiores queda un grosor de óxido deseado en la superficie y promueve la conservación de la microestructura del sustrato. La figura 18 muestra la microestructura de sustrato de muestras endurecidas por difusión a diferentes temperaturas. El tamaño de grano de la barra de materia prima tal como se recibe es inferior a 1 micrómetro (figura 18 (a)). La microestructura muestra orientación de los granos a lo largo de la dirección de laminado. El tamaño de grano de las muestras endurecidas por difusión a 585 °C muestra ligero engrosamiento (figura 18 (b)). Todavía se conserva la orientación de la microestructura. La figura 18 (c) muestra el tamaño de grano de la muestra endurecida por difusión a 685 °C durante 20 horas. El tamaño de grano muestra un apreciable engrosamiento comparado con la barra de materia prima tal como se recibe. La orientación de los granos todavía está presente. La figura 18 (d) muestra la microestructura de muestras

endurecidas por difusión a 750 °C durante 20 horas. Hay significativo engrosamiento de los granos. La orientación de los granos ha desaparecido y los granos se han convertido en equiaxiales. El tamaño de los granos es superior a 1 micrómetro. La figura 18 (e) muestra la microestructura de muestras endurecidas por difusión a 850 °C durante 22 horas. Se puede ver un significativo engrosamiento de los granos. El tamaño de los granos es superior a 10 micrómetros. Como alternativa, si se desea reformación de la capa cerámica como tercera etapa, se obtiene un perfil de difusión adecuado para producir una capa cerámica de alta integridad, predominantemente libre de defectos (figuras 6 y 7).

En el Método C, en la superficie resistente a daño se forman el óxido cerámico y una zona endurecida por difusión gruesa realizando las siguientes etapas de proceso:

1. Formación de capa cerámica. Oxidación por difusión de oxígeno en aire a temperatura inferior a 700 °C durante tiempos superiores a 5 minutos. El tiempo de oxidación se puede decidir sobre la base de la relación parabólica del tiempo y el grosor de óxido ($x^2 = kt$, donde k es una constante, t es el tiempo y x es el grosor del óxido, k es función de la temperatura). En ciertos casos también se puede emplear una relación cúbica.
2. Endurecimiento por difusión. Tratar bajo vacío (es decir, presión inferior a aproximadamente 1,33 Pa (10^{-2} torr)) o bajo gas inerte dicho implante anterior a una temperatura de inferior a 700 °C. La temperatura y el tiempo exactos se eligen de manera que quede un grosor de óxido deseado sobre la superficie después de que se complete la etapa de tratamiento en vacío. Esta etapa con probabilidad consume parcialmente la capa de óxido formada en la etapa 1. Los átomos de oxígeno liberados así son impulsados más profundamente dentro del sustrato de aleación, endureciendo el material. El tiempo y la temperatura necesarios para obtener una cierta profundidad de endurecimiento por difusión se pueden estimar de una relación de función de error. La dureza a profundidad d (H_d) es dada por:

$$H_d = H_i + (H_i - H_o) \operatorname{erf} \left[\frac{-d}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

donde, H_i es la dureza en la interfaz, H_o es la dureza del sustrato principal significativamente alejado de la zona de difusión, D es la difusividad de especies de difusión y t es el tiempo de tratamiento, "erf" es la función de error. Todos los parámetros se deben usar en unidades coherentes. La difusividad del oxígeno se puede obtener de la bibliografía publicada. En esta relación, se asume que la dureza es directamente proporcional al oxígeno en todos niveles de concentración, y la difusividad de la especie de difusión es independiente de la concentración. Esta es una visión simplista para estimar aproximadamente la profundidad del endurecimiento. Como ejemplo, si la relación es una función exponencial o una combinación de uniforme y exponencial o de error, entonces la estimación de profundidad será imprecisa. Un ejemplo de la misma se muestra en la figura 17. La muestra en la figura 17 (a) se oxidó a 635 °C durante 75 minutos y luego se endureció por difusión posteriormente a 685 °C durante 10 horas. Se retuvo óxido en la superficie. Un ajuste de función de error parece ser adecuado. La muestra en la figura 17 (b) se oxidó a 635 °C durante 75 minutos y luego se endureció por difusión a 750 °C durante 20 horas. Se retuvo una fracción de óxido pequeña en la superficie. Un ajuste de función de error no es adecuado para esta muestra particular. Parece que una combinación secuencial de ajuste de función de error y uniforme puede modelar el comportamiento de endurecimiento.

3. Formación de capa cerámica opcional. Opcionalmente, el implante se oxidó posteriormente de nuevo a temperatura inferior a 700 °C en aire durante tiempos superiores a 5 minutos. Como se muestra en las figuras 6 y 7, un perfil de dureza adecuado antes de la oxidación es esencial para producir óxido de alta integridad, sustancialmente libre de defectos.

Realizando las etapas de formación y el endurecimiento por difusión de la capa cerámica (tratamiento en vacío o gas inerte) a temperaturas inferiores se logra la conservación de la microestructura del sustrato y queda un grosor de capa cerámica deseado en la superficie como se muestra en las figuras 12 y 18.

La combinación de las etapas de formación y de endurecimiento por difusión de la capa cerámica descritas tiene como resultado una zona endurecida por difusión significativamente más gruesa (superior a 2 micrómetros y preferiblemente superior a 5 micrómetros) en comparación con composiciones de óxido y/o nitruro endurecidas por difusión tipo Davidson. Adicionalmente, la totalidad de la capa cerámica y la zona endurecida por difusión es de 5 micrómetros o mayor. Estas propiedades tienen como resultado una superficie más resistente a daño y resistente a desgaste, entre otras ventajas. Las propiedades de la nueva composición la hace aplicable a aplicaciones de implante médico duro-sobre-duro. Ejemplos no limitativos de esos incluyen prótesis de rodilla y cadera que tienen una superficie de la nueva composición que articula contra otra superficie de la nueva composición.

Se debe entender que los parámetros de temperatura y tiempo se pueden variar de los proporcionados anteriormente, particularmente en el caso de diferentes composiciones de sustrato. Adicionalmente, los procesos se pueden realizar en una atmósfera controlada. Ejemplos ilustrativos pero no limitativos de una atmósfera controlada

incluyen, presión parcial controlada de oxígeno y nitrógeno, plasma de oxígeno, en presencia de reacciones de agua gas, en presencia de gases reactivos tales como oxígeno y ozono en presencia de gases inertes tales como argón y nitrógeno, en presencia de sales oxidantes o reductoras, en presencia de vidrios, etc. Ejemplos de gases inertes incluyen nitrógeno, argón, etc. Ejemplos de gases reactivos incluyen hidrógeno, metano, otros hidrocarburos, etc.

5 También se incluyen otras condiciones de atmósfera controlada, conocidas por los expertos en la técnica. La meta es formar la composición bajo condiciones que no cambien significativamente la microestructura de la aleación de sustrato.

Como alternativa, el proceso de formación y endurecimiento por difusión de la capa cerámica se puede realizar en una atmósfera que sea rica en contenido de oxígeno (u otras especies de formación de cerámica) (p. ej., parcial presión de oxígeno inferior a 0,05 bar). Como alternativa, el proceso se puede realizar en una única etapa que comprenda todas las etapas anteriores en un proceso. Como alternativa, el proceso se puede realizar en atmósfera de ozono o una atmósfera cuyo potencial de oxidación sea controlado por reacción agua-gas tal como $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ o usando humedad controlada en gases inertes tales como, pero no limitados a, helio, nitrógeno, argón y Kriptón.

15 Como alternativa, la formación y endurecimiento por difusión de la capa cerámica se puede realizar en dos etapas que no cambian significativamente la microestructura de la aleación de sustrato. El proceso de formación y endurecimiento por difusión de la capa cerámica se puede realizar en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, la aleación se trata con especies de formación de cerámica a una temperatura superior a 700 °C durante un periodo superior a 12 horas que forma una zona de difusión más gruesa junto con una capa cerámica agrietada o la

20 aleación se endurece por difusión como se describe en los métodos A, B y C. En una segunda etapa, la capa cerámica o parte de la zona de difusión se elimina mediante medios mecánicos, químicos o electroquímicos y la aleación se trata posteriormente para formar una capa cerámica a una temperatura y tiempo inferiores para formar una capa cerámica adherente con una zona de difusión ya formada y así producir el implante resistente a daños.

25 Como alternativa, el material de sustrato se endurece primero por difusión usando una concentración pobre de especie de endurecimiento por difusión y luego se forma una capa cerámica (usando una dosis más concentrada de especies de formación de cerámica para formar la capa cerámica).

Se puede usar un proceso de dos etapas. En la primera etapa el material se endurece por difusión (oxígeno, carbono, boro o nitrógeno) en condiciones controladas en las que la presión parcial de las especies de endurecimiento son bastante pobres para no formar compuestos cerámicos estables con la aleación. Las zonas de

30 difusión se pueden controlar como se ha descrito anteriormente. Esto es seguido por oxidación, carburización, nitruración, boruración o cualquier combinación de las mismas como se ha descrito anteriormente.

El implante resistente a daño se produce formando la capa cerámica a una temperatura preferiblemente que va de 500 °C a más de 1000 °C durante un tiempo preferiblemente que va de 5 minutos a más de 6 horas. Se prefiere que la temperatura de formación de cerámica sea inferior a 700 °C para promover la conservación de la microestructura

35 de sustrato. El tiempo y la temperatura se pueden determinar a partir de la relación de Arrhenius y parabólica entre el grosor de capa cerámica, grosor de zona endurecida por difusión, y temperatura. El tratamiento en vacío o gas inerte (endurecimiento por difusión) se realiza preferiblemente a una temperatura preferiblemente que va de 500 °C a más de 1000 °C durante un tiempo preferiblemente que va de 15 minutos a más de 30 horas. Se prefiere que la temperatura de tratamiento de endurecimiento por difusión sea inferior a 700 °C preferencialmente para conservar cualquier óxido cerámico formado en la etapa 1 y también para promover la conservación de la microestructura de sustrato. Una etapa opcional de la reformación de la capa cerámica se puede realizar después de la etapa inicial de formación de capa cerámica si se desea crecimiento de capa cerámica adicional.

La composición de superficie resultante se puede someter a una variedad de técnicas de preparación de superficie tras la etapa de endurecimiento por difusión para formar el óxido adherente. Dichas técnicas incluyen, pero no se limitan a, las técnicas conocidas en la técnica que son aplicables a superficies endurecidas por difusión. Se espera que otras técnicas más rigurosas sean aplicables a la composición de la presente invención debido a su mayor grado de resistencia al daño.

En la composición usada en el implante médico de la presente invención, la totalidad del grosor de la capa cerámica y la zona endurecida por difusión es superior a 5 micrómetros, y preferiblemente superior a 10 micrómetros. Cuando la capa cerámica no está presente (puede tener un grosor de 0 a 25 micrómetros), este requisito se puede cumplir mediante una zona endurecida por difusión de un grosor superior a 5 micrómetros (y preferiblemente superior a 10 micrómetros) sin capa cerámica encima de ella o una capa cerámica infinitesimalmente pequeña encima de ella. Cuando ambas capas están presentes, la capa cerámica está en la superficie y está encima de la zona endurecida por difusión. Mientras la zona endurecida por difusión es una de las dos capas mencionadas anteriormente, la propia zona endurecida por difusión consiste en al menos dos capas distintas (visibles por análisis metalográfico). La primera capa de la zona endurecida por difusión tiene una concentración relativamente alta de especie de endurecimiento por difusión (mayor que la del sustrato principal de circonio o aleación de circonio) y se puede saturar con la especie de endurecimiento por difusión. El circonio en la primera capa es predominantemente circonio en fase alfa (la primera capa de la zona endurecida por difusión es la capa que está más cerca de la capa cerámica, o, donde está ausente la capa cerámica, la primera capa es la capa que está más cerca de la superficie de la

- composición). La segunda capa está debajo de la primera capa y tiene un contenido de especie de endurecimiento por difusión menor que la primera capa. La zona endurecida por difusión tiene un perfil de concentración de especie de endurecimiento por difusión de manera que, en una o más secciones transversales de la zona endurecida por difusión, la concentración de especie de endurecimiento por difusión disminuye como una función de error, una
- 5 función exponencial, una distribución casi uniforme, o combinaciones secuenciales de las mismas. Cuando se prefieren combinaciones de perfiles funcionales, se debe entender que dichas combinaciones son combinaciones secuenciales y no se refieren a la superposición de los diversos perfiles funcionales. Cuando la capa endurecida por difusión es muy gruesa debido al uso de largos tiempos de formación, la distribución se puede aproximar a una distribución uniforme en al menos algunas secciones de la zona endurecida por difusión.
- 10 La estructura por capas de la zona endurecida por difusión se puede detectar mediante técnicas analíticas metalográficas conocidas por los expertos en la técnica. Estas incluyen, pero no se limitan a, anodización, tintado con calor, difracción de rayos X, espectroscopia Auger, perfilado en profundidad, etc.
- Como se ha descrito anteriormente, el proceso se puede usar durante un periodo prolongado para formar una capa gruesa agrietada de cerámica y una capa endurecida por difusión gruesa. La capa cerámica agrietada se puede
- 15 eliminar luego para retener la capa endurecida por difusión para posterior reformación de otra capa cerámica.
- La nueva composición tiene aplicación en implantes médicos de todas variedades. Se espera que sea particularmente beneficiosa para uso en implantes articulados, tales como, pero no limitados a, implantes de cadera y de rodilla. El uso de dicho producto en otras aplicaciones biomédicas tales como dispositivos espinales, pequeñas articulaciones, articulaciones de hombro, etc.
- 20 Implantes médicos resultantes que comprenden capas de cerámica endurecidas por difusión de la variedad descrita en esta memoria se calientan a temperaturas deseadas usando calentamiento eléctrico, calentamiento radioactivo, calentamiento por inducción o usando técnicas tales como sinterización por chispa de plasma o sinterización asistida por campo. Esto se consigue con el uso de una aleación de Ti, Zr y Nb que se puede producir más gruesa totalmente de zonas endurecidas (capa cerámica y zona endurecida por difusión gruesa) que se producen mediante
- 25 procesos específicos.
- La presente composición será aplicable a cualquiera y todos los implantes médicos, pero en particular a implantes médicos articulares tal como, pero no limitado a, implantes ortopédicos de cadera, rodilla, hombro, codo, etc. Implantes vertebrales también están preparados para la presente invención. La presente invención también encuentra aplicabilidad en cualquiera y todos los implantes médicos no articulados. La mejor resistencia al daño se ve en comparación a los óxidos endurecidos por difusión del tipo Davidson, tales como los descritos en la patente de
- 30 EE. UU. n.º 5.037.438 de Davidson y las patentes de EE. UU. n.ºs 6.447.550; 6.585.772 de Hunter.
- Aunque la presente invención y sus ventajas se han descrito en detalle, se debe entender que se pueden hacer diversos cambios, sustituciones y alteraciones en esta memoria sin apartarse del alcance de la invención definido por las reivindicaciones anexas.

35

REIVINDICACIONES

1. Un implante médico que comprende:
un sustrato que comprende circonio o aleación de circonio;
una zona endurecida por difusión en contacto con dicho sustrato, dicha zona endurecida por difusión comprende circonio o aleación de circonio y una especie de endurecimiento por difusión; y,
una capa cerámica sustancialmente libre de defectos en contacto con dicha zona endurecida por difusión y que comprende una superficie de dicho implante médico, caracterizada por que dicha zona endurecida por difusión tiene un grosor de 5 micrómetros o mayor y que dicha capa cerámica va en grosor desde 0,1 a 25 micrómetros; y,
en donde el grosor total de la capa cerámica y la zona endurecida por difusión es superior a 5 micrómetros
2. Un implante médico según la reivindicación 1, en donde la capa cerámica comprende una fase secundaria; y la zona endurecida por difusión tiene una estructura por capas que comprende al menos dos capas distintas bajo análisis metalográfico, la estructura por capas se caracteriza por:
una primera capa directamente debajo de la capa cerámica, en donde la primera capa es predominantemente circonio en fase alfa;
una interfaz entre la primera capa y la capa cerámica; y; una segunda capa directamente debajo de la primera capa.
3. Un implante médico según la reivindicación 2, en donde el sustrato comprende además titanio, tántalo, hafnio, niobio, y cualquier combinación de los mismos.
4. Un implante médico según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde dicha especie de endurecimiento por difusión se selecciona del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno, boro, carbono, y cualquier combinación de los mismos.
5. Un implante médico según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde dicha especie de endurecimiento por difusión comprende oxígeno.
6. Un implante médico según la reivindicación 5, en donde la zona endurecida por difusión tiene concentración de oxígeno que disminuye en la dirección del sustrato, dicha disminución de concentración de oxígeno se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas.
7. Un implante médico según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en donde el óxido cerámico tiene contenido monoclinico superior al 93 %.
8. Un implante médico según cualquier reivindicación precedente, en donde dicha zona endurecida por difusión tiene un perfil de dureza que se define por una función seleccionada del grupo que consiste en una función de error, una función exponencial, una función de distribución casi uniforme, y cualquier combinación secuencial de las mismas.
9. Un implante médico según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en donde dicha primera capa tiene un grosor que es mayor o igual que el grosor de dicha segunda capa y de cualquier capa posterior si está presente.
10. Un implante médico según cualquier reivindicación precedente, en donde dicha zona endurecida por difusión tiene un grosor de 5 a 70 micrómetros.
11. Un implante médico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha zona endurecida por difusión tiene un grosor de 15 a 30 micrómetros.
12. Un implante médico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la dureza de la zona endurecida por difusión es al menos un 10 % superior a la del sustrato.
13. Un implante médico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho sustrato comprende una aleación de circonio y niobio y tiene un contenido de niobio de al menos el 1 % (en peso).
14. Un implante médico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una aleación de circonio que contiene oxígeno superpuesta a dicha capa en la superficie de dicho implante, dicha aleación está en estado metálico.
15. Un método para hacer un implante médico endurecido de superficie que comprende las etapas de:

formar dicho implante médico de circonio o aleación de circonio; y,

tratar aún más dicho implante mediante una cualquiera de (a), (b), o (c), en donde (a), (b) y (c) se definen de la siguiente manera:

5 tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica a una temperatura inferior a 700 °C durante más de 5 minutos; y,

después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte a una temperatura de 500 °C a 1000 °C durante más de 1 hora;

tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica a una temperatura de 500 °C a 1000 °C durante más de 5 minutos; y,

10 después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte a una temperatura inferior a 700 °C durante desde 15 minutos a más de 30 horas;

tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica a una temperatura inferior a 700 °C durante más de 5 minutos; y,

15 después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte a una temperatura inferior a 700 °C durante desde 15 minutos a más de 30 horas, en donde dicho método es para hacer un implante médico endurecido de superficie que comprende una zona endurecida por difusión que tiene un grosor de 5 micrómetros o más; y

una capa cerámica sustancialmente libre de defectos en contacto con dicha zona endurecida por difusión y que comprende una superficie de dicho implante médico, dicha capa cerámica va en grosor desde 0,1 a 25 micrómetros.

20 16. Un método según la reivindicación 15, que comprende además la etapa de tratar dicho implante en presencia de una especie de formación de cerámica a una temperatura inferior a 700 °C durante más de 5 minutos después de dicha etapa de después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte.

17. Un método según la reivindicación 15, en donde dicha etapa de después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte se realiza a una temperatura de 600 °C a 700 °C.

25 18. Un método según la reivindicación 15, en donde dicha etapa de tratar dicho implante en presencia de especies de formación de cerámica se realiza durante entre 5 minutos a 12 horas.

19. Un método de la reivindicación 15, en donde dicha etapa de después de eso tratar dicho implante bajo vacío o gas inerte se realiza durante entre 15 minutos a 30 horas.

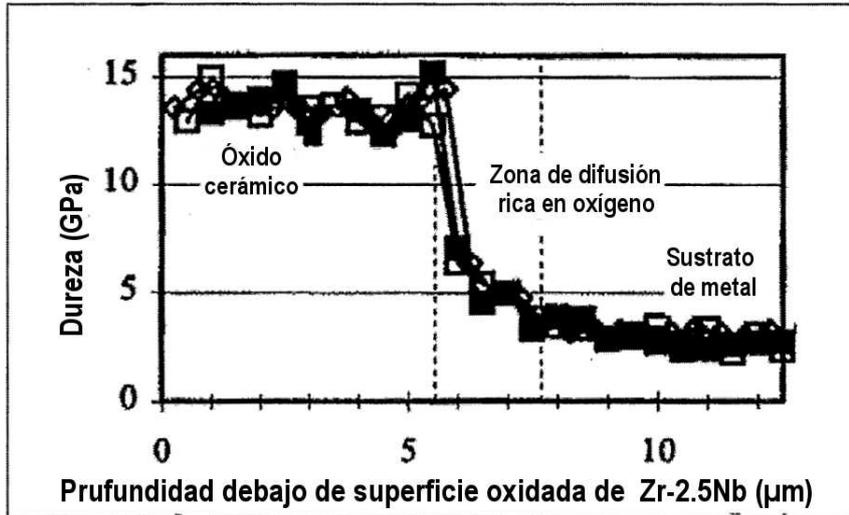


FIG. 1

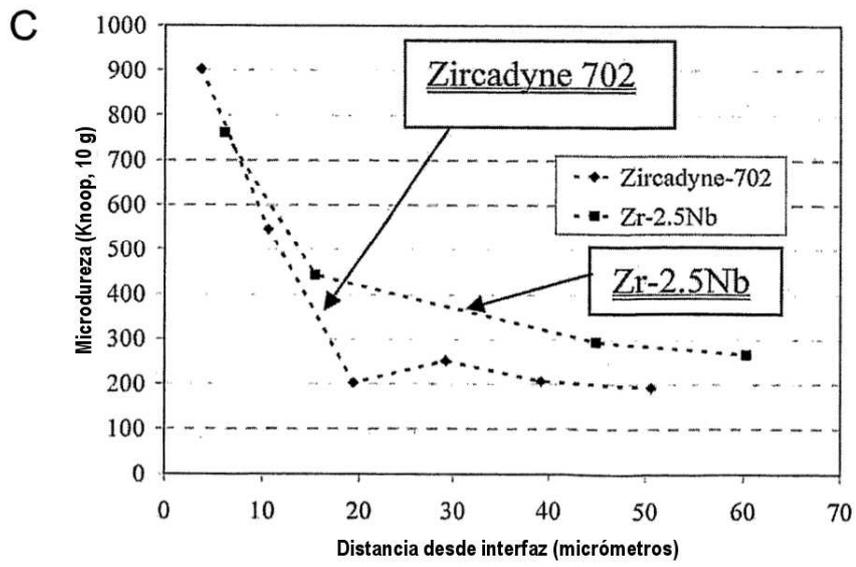
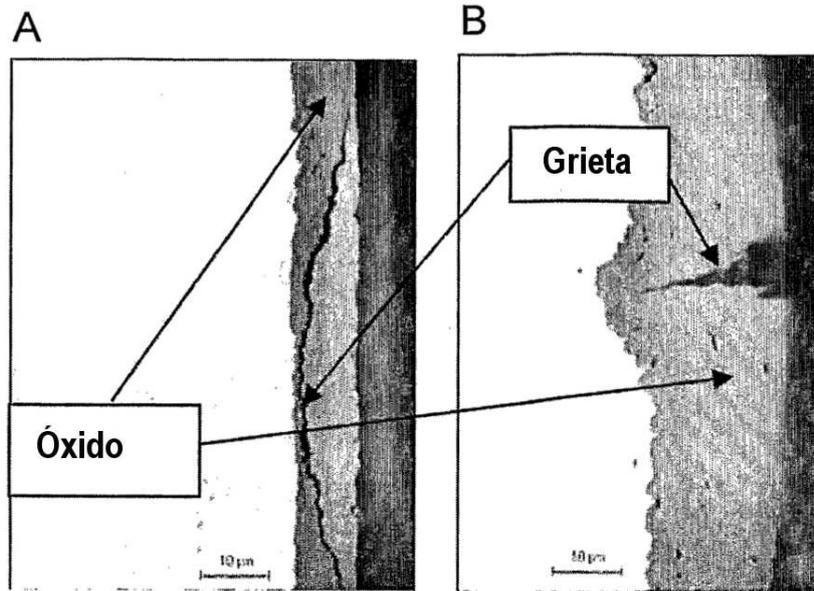


FIG. 2

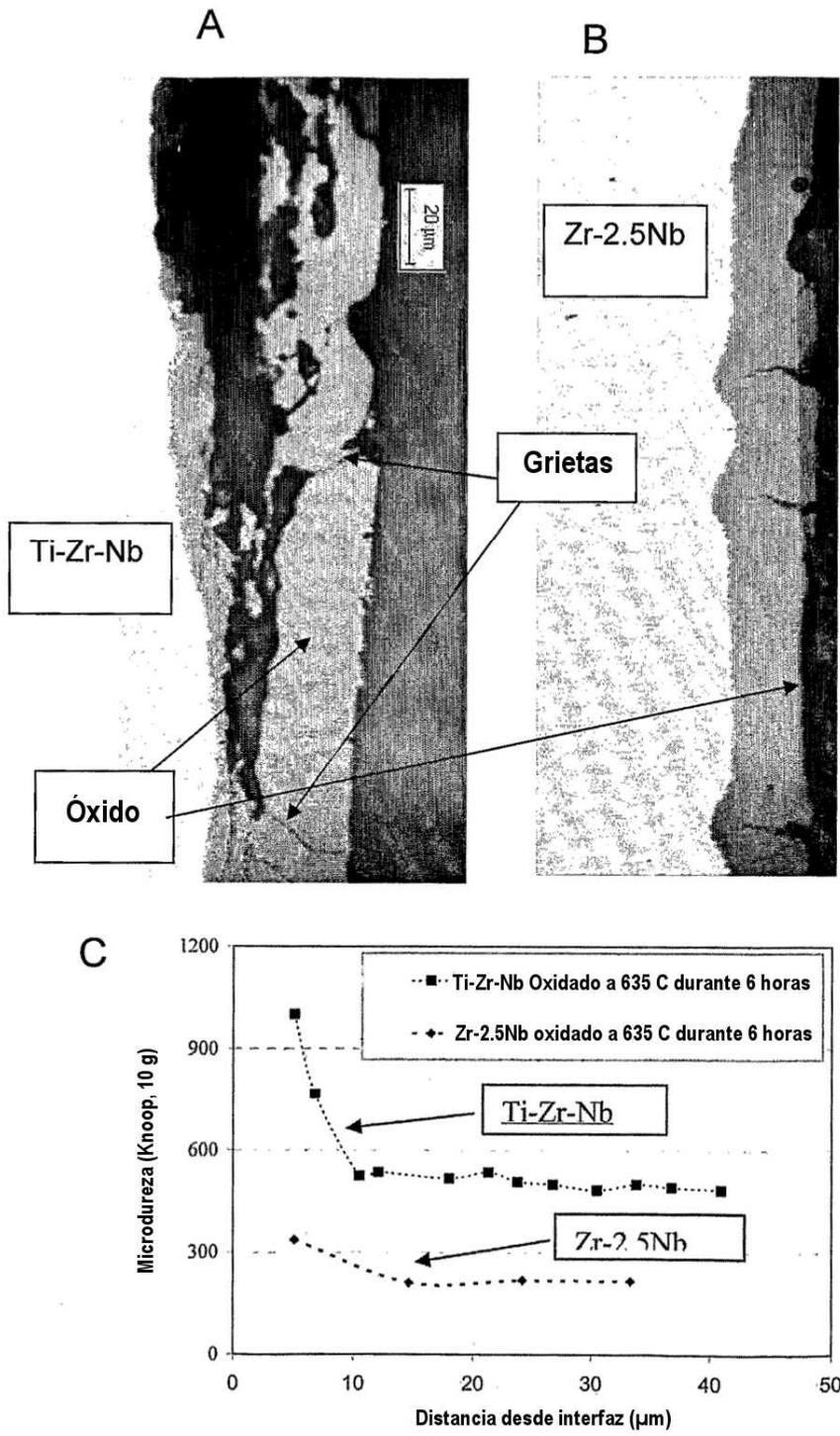


FIG. 3

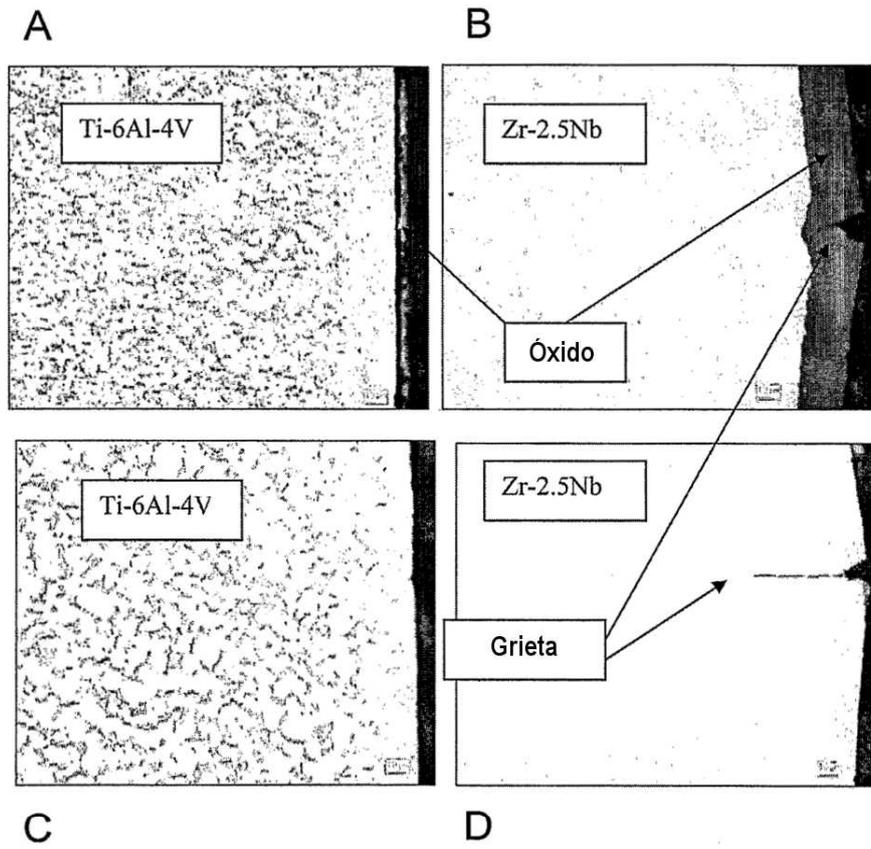


FIG. 4

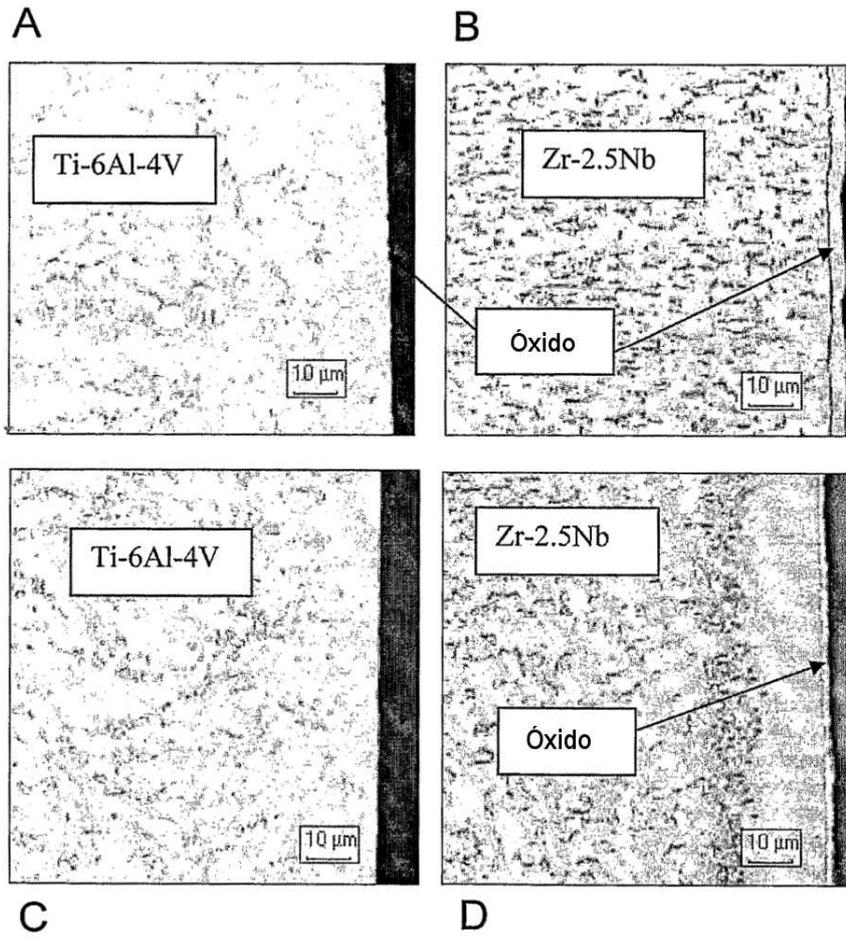


FIG. 5

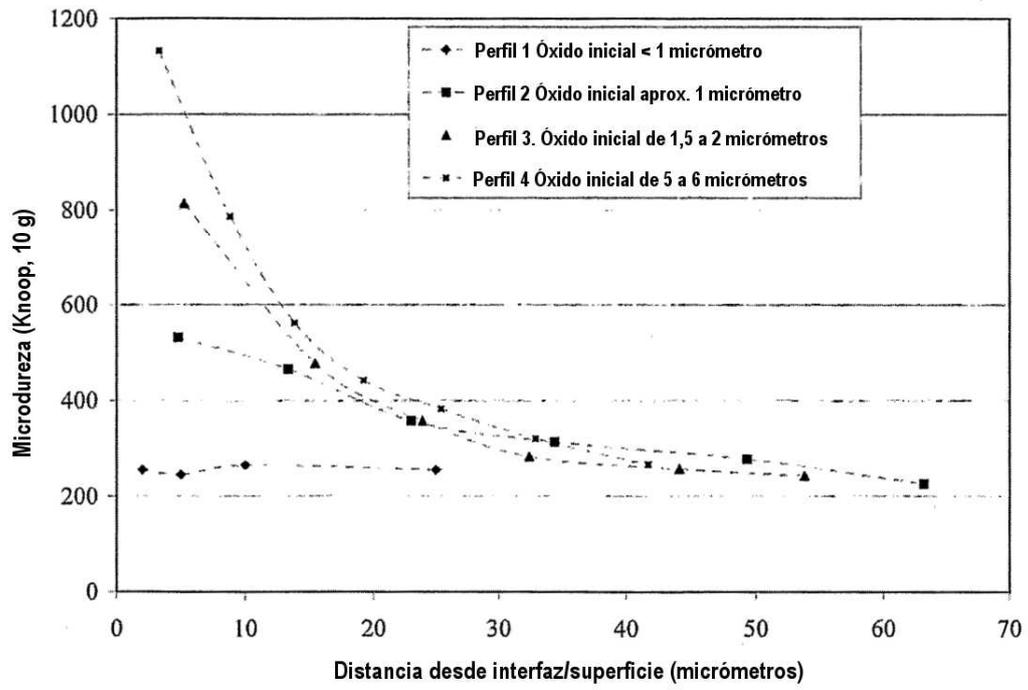


FIG. 6

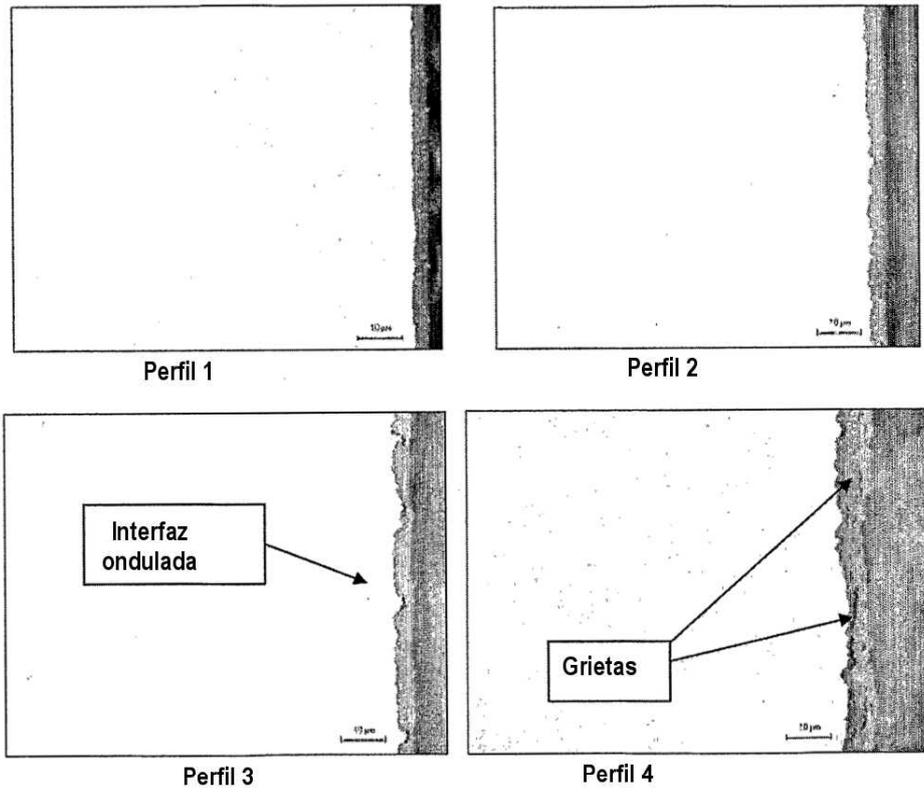


FIG. 7

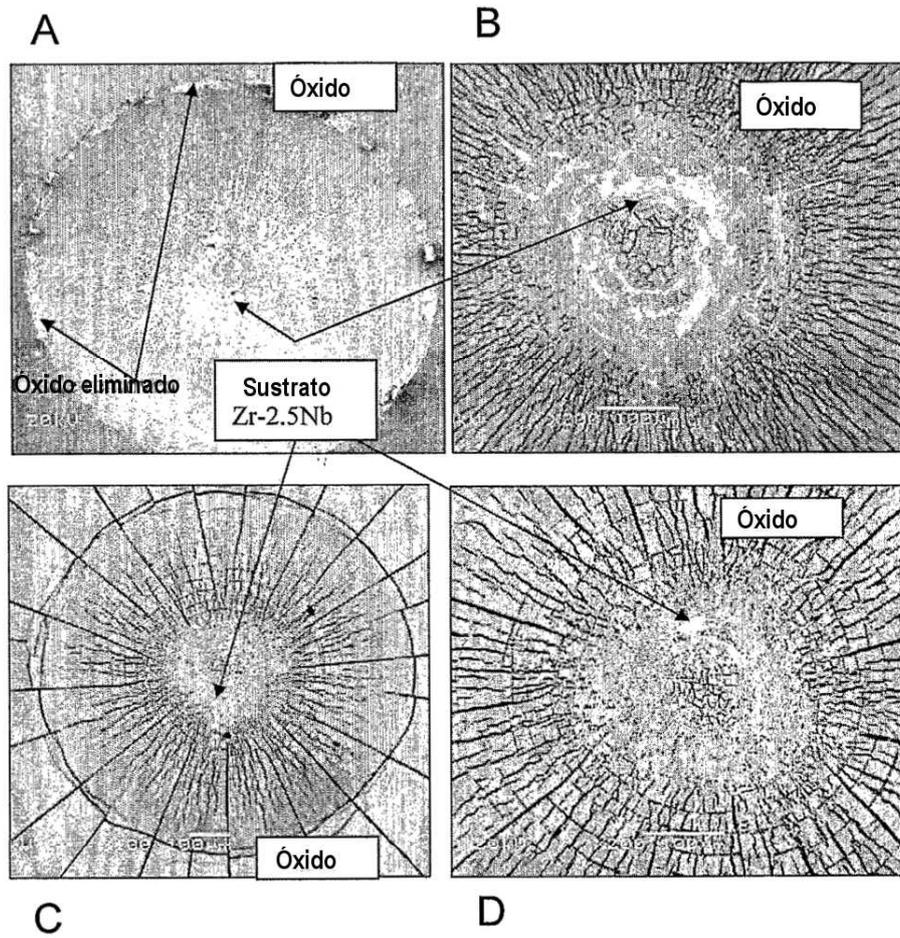


FIG. 8

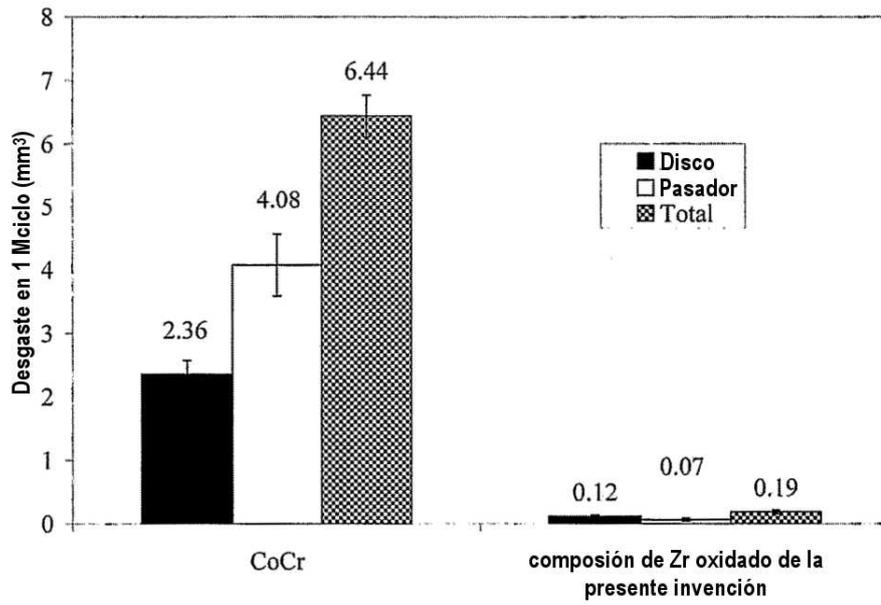


FIG. 9

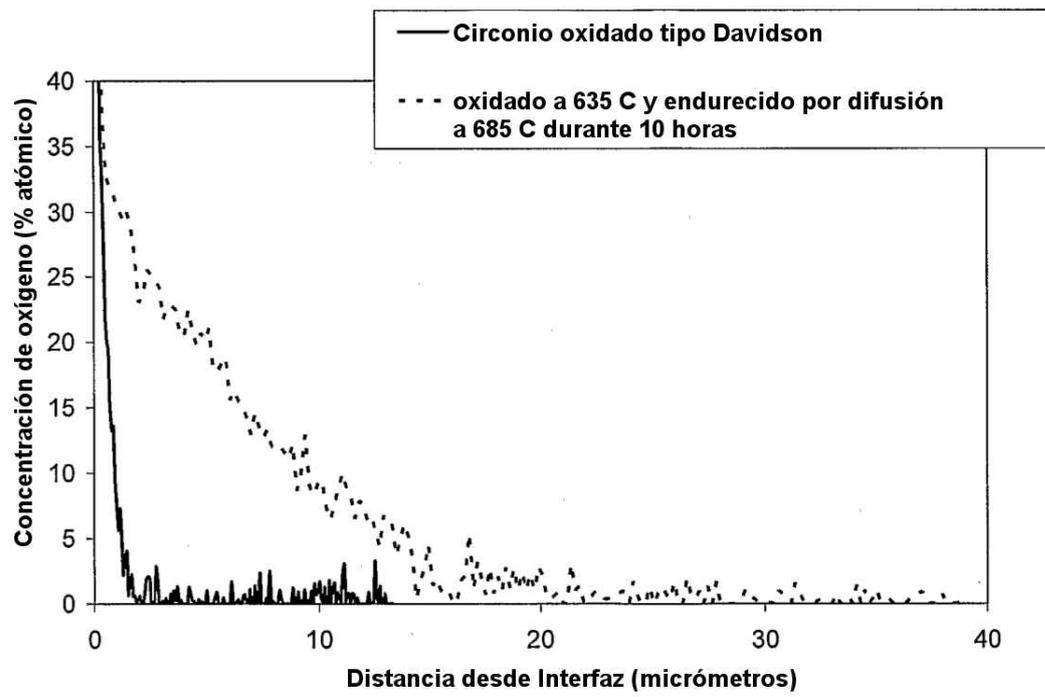


FIG. 10

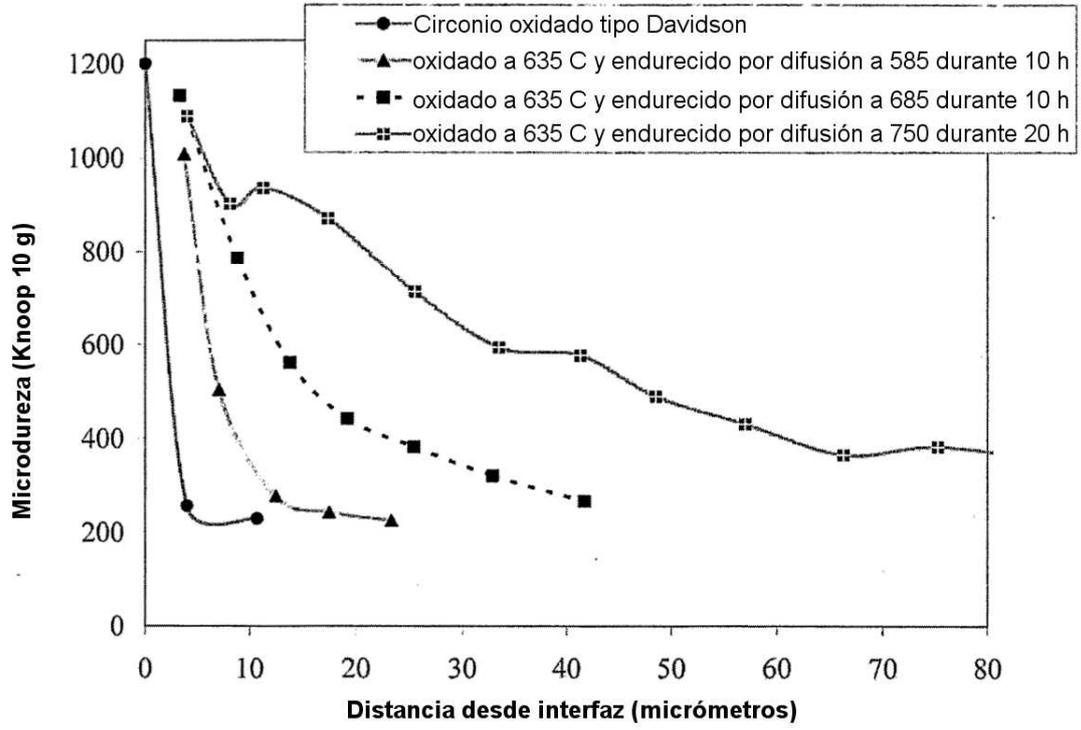


FIG. 11

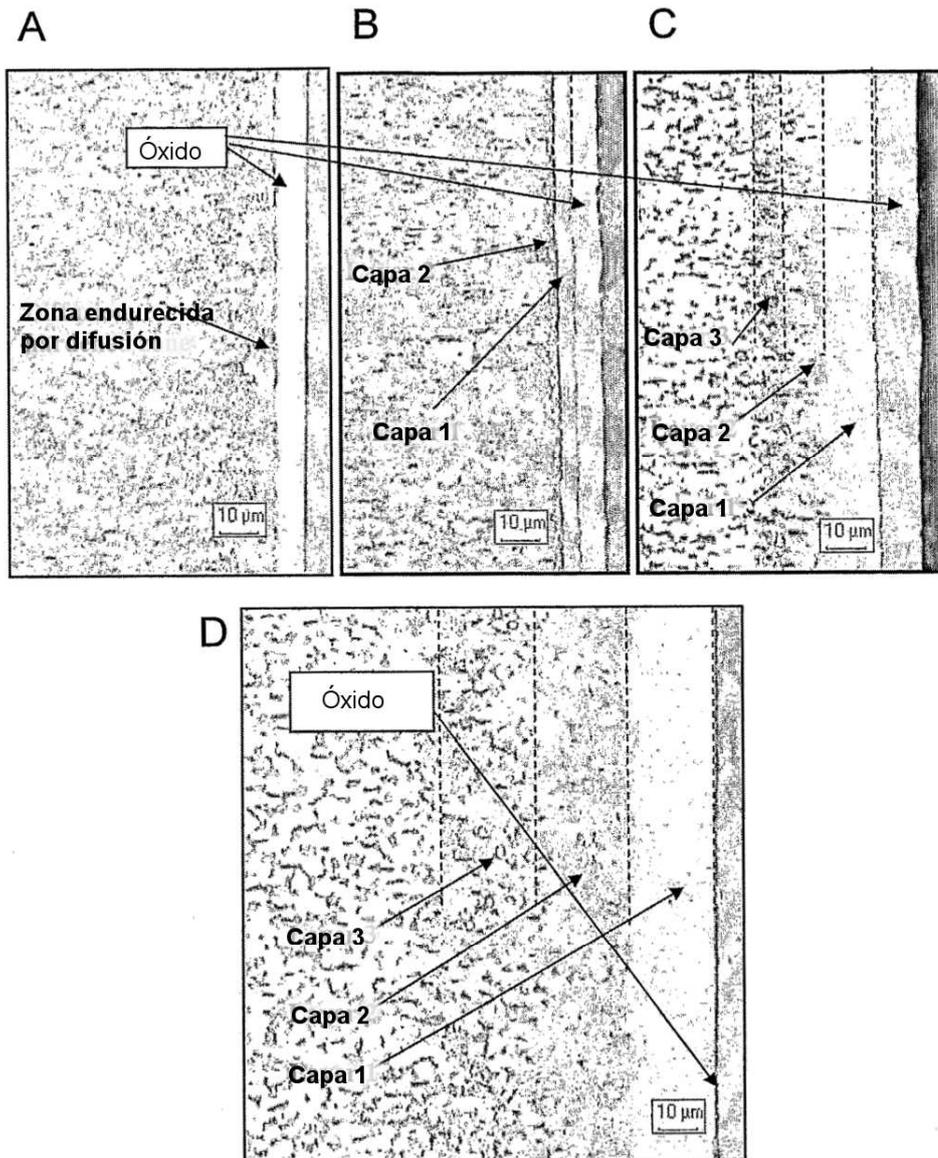


FIG. 12

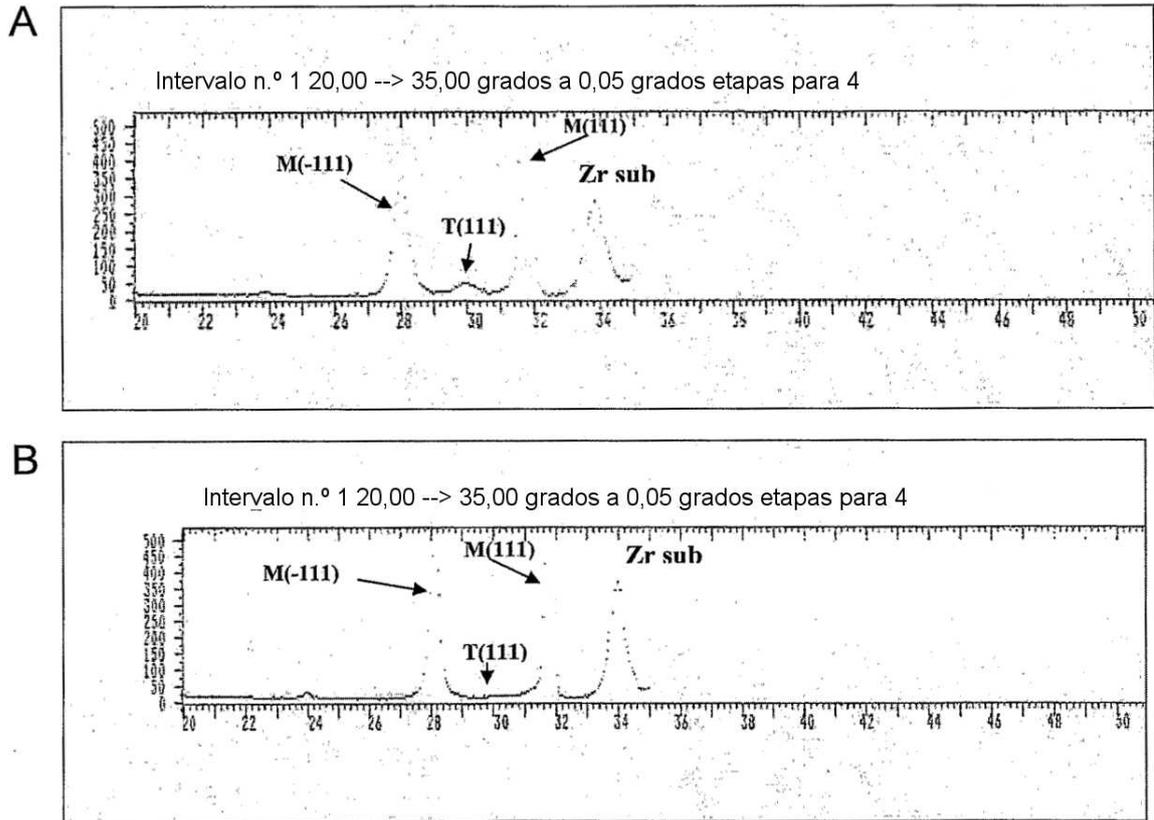


FIG. 13

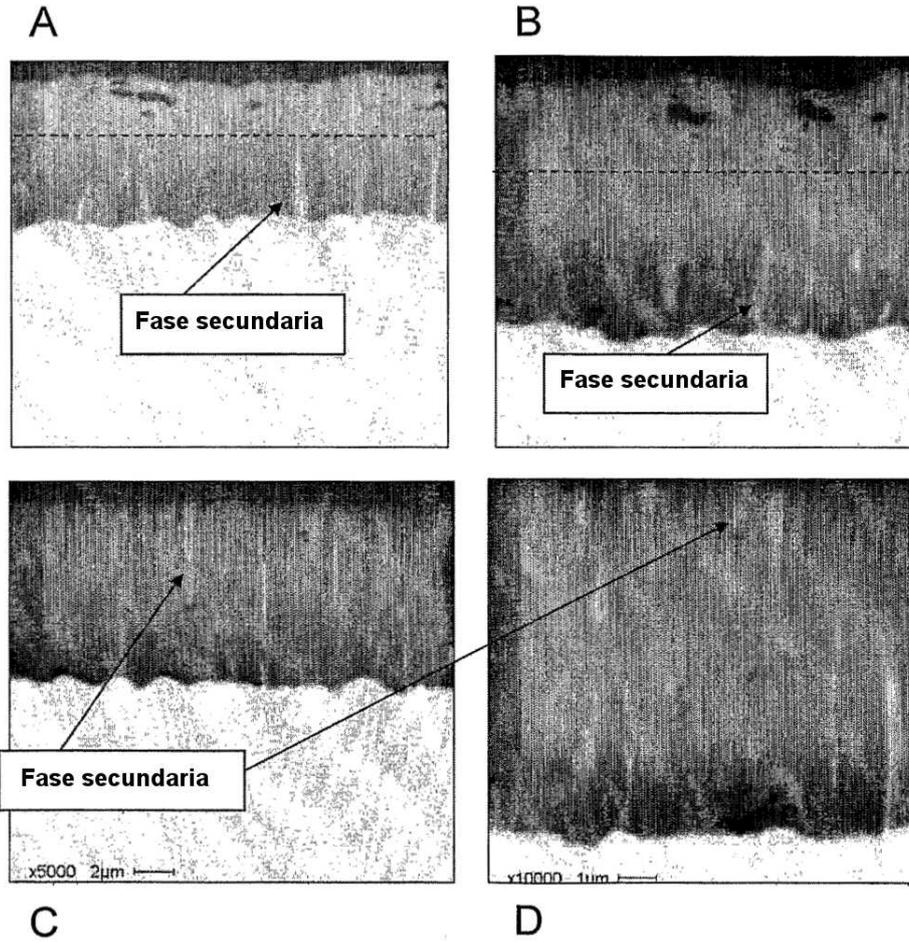


FIG. 14

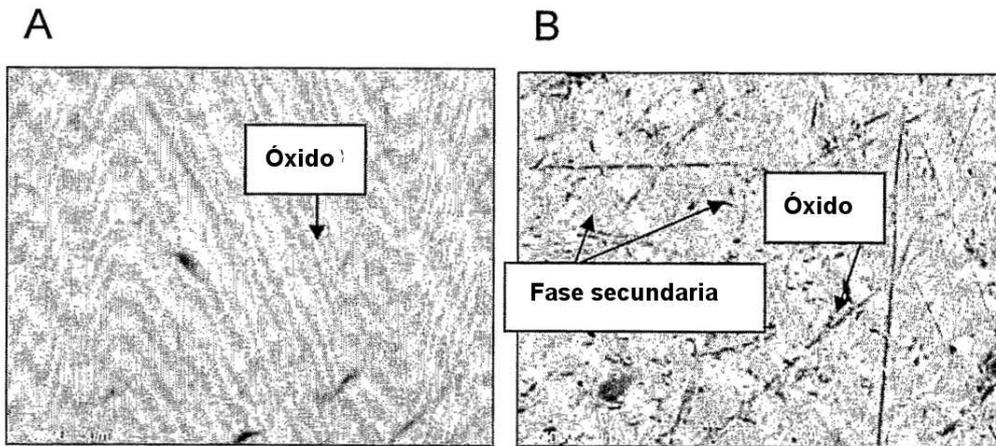


FIG. 15

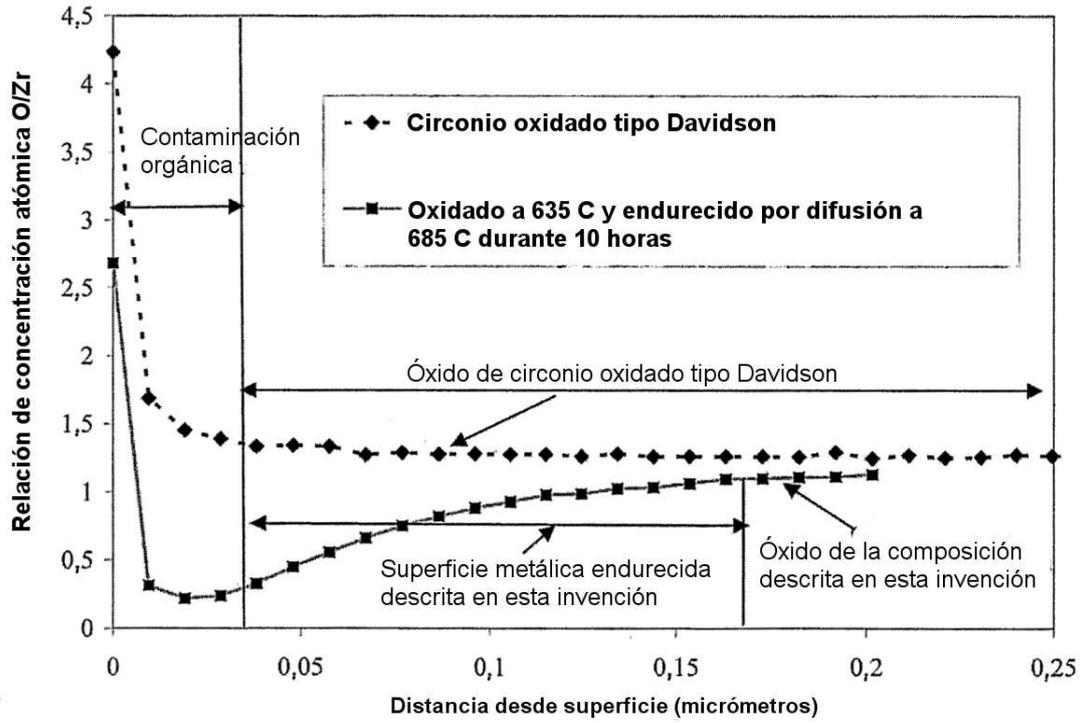


FIG. 16

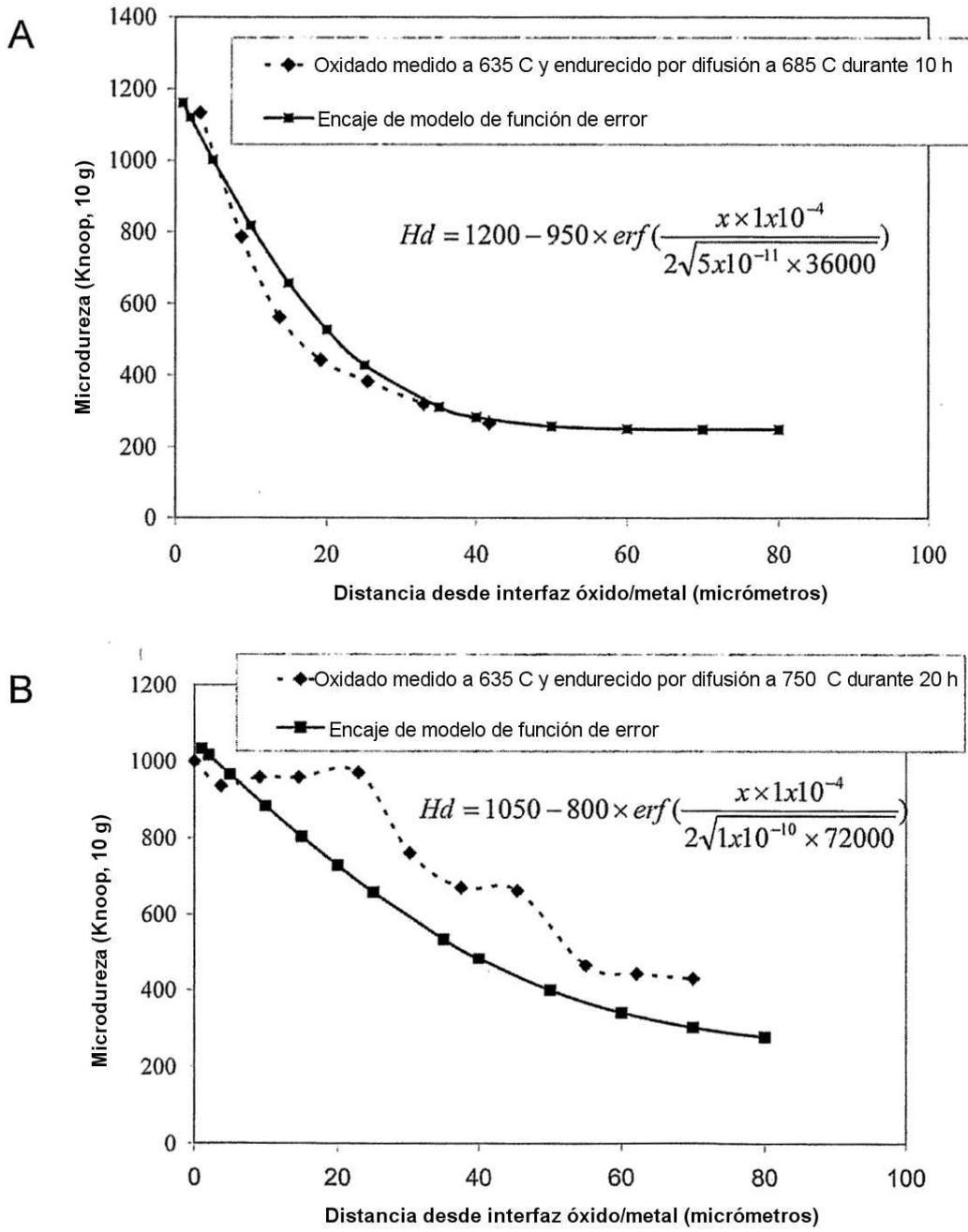


FIG. 17

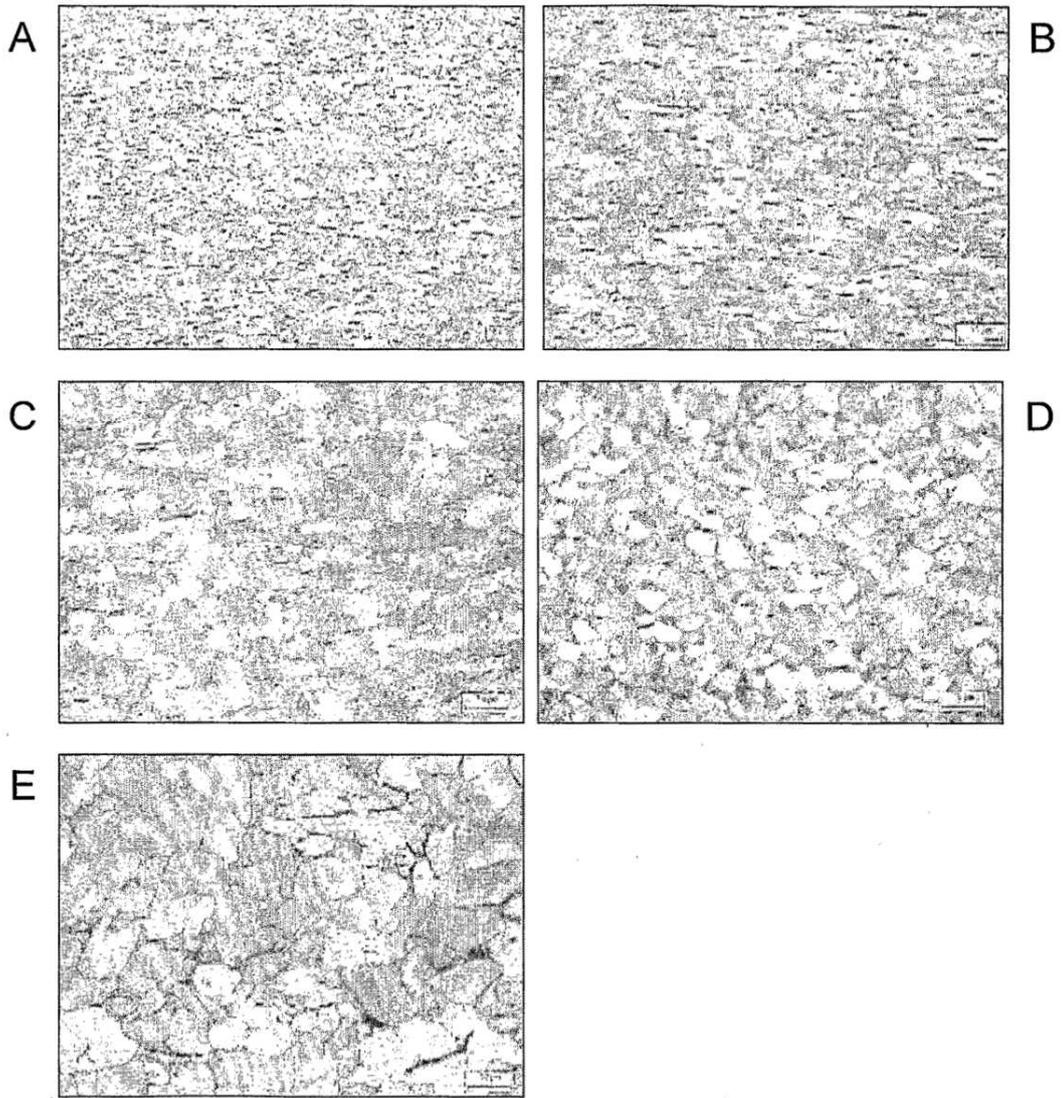


FIG. 18