

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 437**

51 Int. Cl.:

C22C 1/02	(2006.01)
C22C 14/00	(2006.01)
C22F 1/00	(2006.01)
C22F 1/18	(2006.01)
A61L 27/06	(2006.01)
A61L 31/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2013 PCT/US2013/070329**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14078670**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2013 E 13855181 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2920332**

54 Título: **Aleaciones con memoria de forma de módulo elástico autoadaptable y ultra bajo**

30 Prioridad:

16.11.2012 US 201261727487 P

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

11.02.2020

73 Titular/es:

**THE TEXAS A&M UNIVERSITY SYSTEM (100.0%)
3369 TAMU
College Station, TX 77843-3369, US**

72 Inventor/es:

**MA, JI y
KARAMAN, IBRAHIM**

74 Agente/Representante:

GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio

ES 2 741 437 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

Aleaciones con memoria de forma de módulo elástico autoadaptable y ultra bajo

5 **Antecedentes**

La presente divulgación se refiere, en general, a implantes ortopédicos y dentales. Más particularmente, la presente divulgación se refiere a implantes ortopédicos tales como implantes de rodilla y cadera, así como tornillos y placas dentales y quirúrgicos, así como grapas quirúrgicas y otros dispositivos implantables que se fabrican típicamente de cromo cobalto o titanio o de aleaciones de titanio. Aún más particularmente, la presente divulgación se refiere al uso de un material para fabricar implantes ortopédicos y dentales que combina resistencia con flexibilidad para ofrecer protección contra el blindaje por estrés, aflojamiento y otras fallas potenciales con el fin de aumentar la vida útil y la seguridad del implante.

Los implantes ortopédicos pueden implantarse en personas de todas las edades, así como de todos los niveles de capacidad y actividad física. Los implantes pueden ser necesarios, por ejemplo, debido al desgaste de las articulaciones, accidentes o cáncer que afecta una rodilla, cadera, hombro, codo, columna vertebral, estructura facial u otra característica musculoesquelética. Incluso con la tendencia hacia cirugías mínimamente invasivas para algunos de estos implantes, la operación sigue siendo intrusiva y requiere tiempo de recuperación y, en algunos casos, rehabilitación. Es posible que sea necesario reemplazar los implantes debido a problemas de desgaste, aflojamiento o biocompatibilidad. Un tipo de desgaste es el blindaje por estrés, que es la reducción de la densidad ósea debido a la eliminación del estrés normal del hueso causado por un implante ortopédico. El documento US-A-2007/0137742 describe una aleación con un módulo elástico bajo, para ser usado particularmente en el campo médico. La aleación comprende niobio, titanio y circonio. La aleación también puede incluir un elemento intersticial como C, N u O y al menos otro elemento elegido entre estaño o aluminio. El documento de Vladimir Brailovski *et al.*, "Mechanical Properties of Thermomechanically-Processed Metastable Beta Ti-Nb-Zr Alloys for Biomedical Applications" (Propiedades mecánicas de aleaciones metaestables beta de Ti-Nb-Zr procesadas termomecánicamente para aplicaciones biomédicas), Materials Science Forum, vol. 706-709, XP055293862, describe una aleación similar que también incluye niobio, titanio y circonio. El documento divulga un procedimiento de dos etapas para producir la aleación que incluye una etapa de laminación en frío seguida de una etapa de recocido. El documento "Mechanical properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys" (Propiedades mecánicas y comportamiento de memoria de forma de aleaciones de Ti-Nb), Materials Transactions, vol. 45, no. 7, 2004-01-01, 2443-2448, XP055416093, describe el tratamiento térmico y las posteriores pruebas de tensión y ciclo térmico de una aleación binaria que consiste en Nb y Ti.

35 **Breve resumen de la divulgación**

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para fabricar una aleación con memoria de forma que comprende: (a) fundir titanio (Ti) y niobio (Nb) para formar una aleación, en la que la aleación consiste en 23% at. a 26% at. de Nb y Ti; (b) tratar térmicamente la aleación formada en (a) manteniendo la aleación a una temperatura entre 850 °C y 1100 °C durante al menos 30 minutos; (c) procesar termomecánicamente la aleación, en el que el procesamiento termomecánico de la aleación comprende al menos uno de los siguientes: trabajo en caliente, trabajo en tibio y trabajo en frío, o combinaciones de los mismos, y someter la aleación a una tensión; y (d) entrenar la aleación a una temperatura constante entre 20 °C (68 °F) y 50 °C (122 °F) después de (c) a través de una pluralidad de ciclos de deformación con una deformación de 1-3%, en la que la deformación aplicada a través de la pluralidad de ciclos de deformación es constante y, después del entrenamiento y en respuesta al entrenamiento, la aleación tiene un módulo efectivo de elasticidad menor a 30,0 GPa.

En un ejemplo comparativo, se proporciona una aleación con memoria de forma de módulo ultra bajo, resistente a la corrosión, que comprende: niobio (Nb); circonio (Zr); y titanio (Ti), en el que el % atómico de Ti está entre aproximadamente 66% at. y aproximadamente 76% at.; en el que Nb, Zr y Ti se funden juntos para formar la aleación con memoria de forma, y en el que la aleación con memoria de forma tiene un módulo efectivo de elasticidad menor que aproximadamente 30 GPa.

En un ejemplo comparativo, se proporciona un procedimiento de fabricación de una aleación resistente a la corrosión con memoria de forma que comprende: (a) fundir titanio (Ti) y níquel (Ni) para formar la aleación; (b) tratar térmicamente la aleación usando un primer procedimiento de tratamiento térmico; (c) procesar termomecánicamente la aleación; y (d) entrenar la aleación, para obtener un módulo efectivo de elasticidad inferior a 40 GPa.

En un ejemplo comparativo, se proporciona una aleación con memoria de forma de módulo ultra bajo, resistente a la corrosión, que comprende: niobio (Nb); circonio (Zr); y titanio (Ti), en el que el % atómico de Ti está entre aproximadamente 66% at. y aproximadamente 76% at.; y en el que la aleación tiene un módulo efectivo de elasticidad menor a 30 GPa.

Breve descripción de los dibujos

Para una descripción detallada de las realizaciones preferentes de la invención, ahora se hará referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- 5 La Figura 1 es un gráfico de los efectos del blindaje por estrés en el hueso y características autoadaptables de las aleaciones con memoria de forma descritas en la presente memoria.
- 10 Las Figuras 2A y 2B son resultados de citotoxicidad de Ti y aleaciones basadas en Ti.
- 15 Las Figuras 3A y 3B son gráficos de polarización potenciodinámica de resistencia a la corrosión en solución salina (3A) y entornos de solución de Hank modificados (3B).
- 20 La Figura 4 es un gráfico de propiedades superelásticas exhibidas por Ti-Nb.
- 25 La Figura 5 es un gráfico de múltiples curvas de tensión-deformación resultantes de una pluralidad de procedimientos de entrenamiento.
- 30 La Figura 6 es un gráfico del comportamiento de tensión-deformación de varias aleaciones y un gráfico insertado del efecto sobre el módulo efectivo de 1, 10, 100 y 1000 ciclos.
- 35 La Figura 7 es un diagrama de tensión-deformación por tracción de la aleación A610 antes y después de 1000 ciclos superelásticos.
- 40 Las Figuras 8A-8B son gráficos que ilustran la dependencia de σ_{SIM} y la histéresis de tensión en el número de ciclos.
- 45 La Figura 9 es un gráfico que ilustra la dependencia de la tensión de transformación en la temperatura de prueba.
- 50 La Figura 10 es un gráfico que ilustra cómo una gran cantidad de ciclos superelásticos a una tensión baja puede reemplazarse por una cantidad menor de ciclos a una tensión más alta.
- 55 La Figura 11 es un diagrama de flujo de una realización de un procedimiento de fabricación de un módulo elástico efectivo ultra bajo con propiedades de memoria de forma.
- 60 La Figura 12 es un diagrama de flujo de una realización alternativa de un procedimiento de fabricación de una aleación con memoria de forma autoadaptable con un módulo efectivo ultra bajo de elasticidad.

40 Descripción detallada de las realizaciones divulgadas

La siguiente discusión está dirigida a varias realizaciones de ejemplo. Sin embargo, un experto en la técnica comprenderá que los ejemplos divulgados en la presente memoria tienen una amplia aplicación, y que la discusión de cualquier realización pretende ser solamente de ejemplo de esa realización, y no pretende sugerir que el ámbito de la divulgación, incluidas las reivindicaciones, se limita a esa realización.

Ciertos términos se usan a lo largo de la siguiente descripción y las reivindicaciones para referirse a características o componentes particulares. Como apreciará un experto en la técnica, diferentes personas pueden referirse a la misma característica o componente con diferentes nombres. Esta memoria no tiene la intención de distinguir entre componentes o características que difieren en nombre, pero no en función. Las figuras adjuntas no están necesariamente a escala. Ciertas características y componentes en la presente memoria pueden mostrarse exagerados en escala o en una forma algo esquemática y algunos detalles de elementos convencionales pueden no mostrarse por razones de claridad y concisión.

55 En la siguiente discusión y en las reivindicaciones, los términos "que incluye" y "que comprende" se usan de manera abierta, y por lo tanto deben interpretarse en el sentido de "que incluye, pero no se limita a..."

Propiedades mecánicas de las AMF

60 En este documento se describe un procedimiento para fabricar aleaciones con memoria de forma (AMF) que tienen un módulo elástico efectivo ultra bajo y son biocompatibles. El módulo elástico se refiere a la tendencia de un material a deformarse cuando se aplica una tensión, un material más rígido tendrá un módulo elástico más alto que un material menos rígido. Este material puede usarse, por ejemplo, en aplicaciones médicas, por ejemplo, en dispositivos implantados, dispositivos parcialmente implantados, dispositivos de fijación externa, 65 implantes dentales y prótesis implantables. Los implantes presentan preocupaciones con respecto al material

base y al procesamiento de ese material porque los implantes no solo necesitan ser duraderos, para reducir el aflojamiento, la infección y las posteriores cirugías de revisión, y biocompatibles, sino también para evitar la reducción de la masa ósea (reabsorción) y la calidad ósea en el área que rodea el implante. El módulo elástico efectivo del material del implante, a menudo una aleación de acero inoxidable o de Co-Cr, es aproximadamente 10 veces mayor que el módulo elástico del hueso humano. Como la carga del cuerpo se transporta con el implante y el hueso circundante en paralelo, el implante rígido transportará una gran mayoría de la carga. El hueso, que es un tejido vivo que se adapta constantemente al entorno, se debilitará como resultado de la falta de carga, según la Ley de Wolff. Con el tiempo, esto conduce a la reducción de la masa ósea (reabsorción) y la calidad ósea de los huesos que rodean el implante. La reabsorción ósea es el término utilizado para describir el procedimiento por el cual los osteoclastos descomponen el hueso, esto libera minerales y transfiere calcio a la sangre. La reabsorción ósea causada por el blindaje por estrés se observa con frecuencia en pacientes que reciben implantes. La reducción de la densidad mineral en el hueso que rodea un implante puede ser de hasta un 50% después de tres años de la implantación. La reabsorción ósea pronunciada puede ocurrir en el 33% de los pacientes en un rango de 5-13 años después de recibir el implante. Cabe señalar que los términos "implante" e "implantes" se usan indistintamente aquí porque se entiende que la implantación de un implante ortopédico para una rodilla, cadera, columna vertebral, codo, craneomaxilofacial, etc., puede implicar la implantación del implante en sí, así como varillas, tornillos y otros componentes que se fijan o se usan junto con el implante. Debido a que estos componentes pueden implantarse, su biocompatibilidad puede ser tan importante como el implante primario, por ejemplo, una copa acetabular, implante femoral, vástago de cadera o implante tibial.

La fabricación inicial y el procesamiento del material utilizado para dispositivos implantables, que puede comprender titanio (Ti) junto con niobio (Nb), níquel (Ni) o circonio (Zr), debe producir una aleación que pueda ser entrenada para mostrar comportamiento autoadaptable y un módulo efectivo ultra bajo. El entrenamiento es la deformación cíclica (carga-descarga) de la aleación a una temperatura constante que causa una reducción en su tensión de transformación (σ_{SIM}).

Un módulo ultra bajo es un módulo de elasticidad que está por debajo de 30 GPa. Para los fines de esta divulgación, el módulo de elasticidad mencionado es el módulo efectivo. Para ser entrenado, el material precursor debe exhibir ciertas características que incluyen: (1) mostrar superelasticidad a una temperatura mayor o igual a la temperatura operativa deseada del material, (2) la deformación cíclica superelástica del precursor debe permitir una reducción en la tensión de transformación (σ_{SIM}) que se define como la tensión en la que la curva de tensión-deformación ya no es una línea recta, y (3) la deformación superelástica cíclica del precursor debe permitir una reducción en la deformación irre recuperable (ϵ_{irr}) en cada ciclo. Esta tensión debe ser cero en el ciclo donde se observa el mínimo σ_{SIM} . Además, el mínimo σ_{SIM} alcanzable debe ser lo más bajo posible. El (Los) tratamiento(s) específico(s) requerido(s) para que un material precursor obtenga las cualidades anteriores depende del tipo y composición de la aleación utilizada. Como se discute a continuación, las aleaciones se tratan térmicamente, lo que puede ser un tratamiento con solución, antes del procesamiento termomecánico y el entrenamiento. El tratamiento térmico inicial y el procesamiento termomecánico posterior pueden comprender una pluralidad de etapas de procesamiento que dependen de la aleación, la composición y el uso final deseado y las condiciones operativas de ese uso final. Las aleaciones como las de las familias de aleaciones con memoria de forma de Ni-Ti, Ti-Nb, Cu-Ni-Al, Cu-Zn-Al, Cu-Mn-Al, Fe-Ni-Co-Al y Fe-Ni-Mn-Al pueden cumplir con estos requisitos.

Si bien las vías de procesamiento específicas se pueden determinar por aleación, composición y uso final, el procedimiento de capacitación aún puede generalizarse por varios principios. Primero, el entrenamiento se puede realizar en una condición de carga similar a la condición de carga esperada del material en aplicación. Por ejemplo, si se espera que el material soporte una carga de tracción en la aplicación, el entrenamiento se debe realizar en tracción. En segundo lugar, el entrenamiento se puede realizar a un nivel de deformación mayor que la deformación máxima esperada que se espera que el material experimente en la aplicación. Por ejemplo, si se espera que un material se deforme hasta un máximo del 3% de tensión de deformación en la aplicación, debe entrenarse para una deformación superior al 3%. Tercero, una tensión de entrenamiento más alta da como resultado una reducción más rápida en σ_{SIM} . Cuarto, la tensión de deformación de entrenamiento máxima no debe exceder la tensión de deformación superelástica máxima en aproximadamente un 2%, en algunas realizaciones, el máximo puede ser de aproximadamente 1%. Quinto, los ciclos de entrenamiento deben llevarse a cabo hasta que se obtenga el mínimo de σ_{SIM} , o hasta que se haya alcanzado el nivel deseado de σ_{SIM} . Y finalmente, el entrenamiento puede llevarse a cabo a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de funcionamiento esperada del material.

Las aleaciones descritas en la presente memoria son aleaciones autoadaptables, biocompatibles, resistentes a la corrosión y con memoria de forma. Autoadaptable es un término utilizado para describir la respuesta de un material a condiciones cambiantes, y esta es una propiedad que puede desearse en productos que sufren deformación cíclica u otras partes en donde estas características son deseables, como implantes ortopédicos y dentales o componentes de motor. La razón por la que puede desearse un comportamiento autoadaptable de una aleación en estas situaciones de tensión cíclica es debido al blindaje por estrés. En el caso de los implantes ortopédicos y dentales, el blindaje por estrés puede ocurrir porque el material del implante lleva una mayor parte

de la carga que el hueso circundante, debido al mayor módulo elástico del implante. Para los implantes de metales y aleaciones convencionales, el efecto del blindaje por estrés se intensificará naturalmente a medida que la reabsorción y pérdida ósea conduzca a una mayor transferencia de carga al implante y acelere el procedimiento de pérdida ósea. Cuando el hueso se debilita, el implante llevará más carga. Si el implante puede poner más peso sobre el hueso, es menos probable que se debilite. El blindaje por estrés se produce cuando el hueso no ve suficiente carga, por lo que, si un implante puede transferir la carga al hueso, el hueso puede no debilitarse tan rápido. Sin embargo, como se muestra en la aleación con memoria de forma de Ti-Nb suavizada cíclicamente en la **Figura 1**, si se produce una pérdida ósea que conduce a la transferencia de más cargas al implante, el módulo elástico efectivo del implante se reducirá y devolverá la carga de vuelta al hueso, evitando una mayor degradación, y ayudando al hueso a crecer y a curarse. El hueso en una persona sana se remodelará en respuesta a las cargas bajo las cuales se coloca, si disminuye la carga sobre un hueso, el hueso se volverá menos denso y más débil porque no hay estímulo para el modelado continuo que se requiere para mantener la masa ósea. La dependencia al estrés del módulo efectivo permite al implante ajustar sus propiedades en función de su entorno operativo: si el implante transporta un nivel de carga superior al deseado, reducirá automáticamente su módulo efectivo para transferir la carga de vuelta al entorno. Debido a que la aleación responde, a veces de inmediato, al debilitamiento del hueso debido al blindaje por estrés al reducir su rigidez efectiva, el comportamiento autoadaptable puede contrarrestar y retrasar la progresión de la pérdida ósea al ayudar al hueso a sanarse a sí mismo.

20 Transformación de fase y propiedades mecánicas

La transformación martensítica es una transformación de fase sólida a sólida que se produce a través de un movimiento cortante coordinado de átomos en distancias muy cortas (del orden de angstroms) donde los átomos retienen su relación vecina entre sí. La fase de alta temperatura, austenita, se transforma en una fase de baja temperatura, martensita, al enfriarse. Debido a que la estructura cristalina de la austenita es diferente a la de la martensita, es posible obtener un cambio de forma macroscópica que acompaña a la transformación.

En ausencia de tensión, la austenita se transforma en martensita doble al enfriarse para acomodar la deformación causada por un cambio en la estructura cristalina. La martensita doble se compone de múltiples variantes de correspondencia de red relacionadas dobles. Cuando se aplica tensión, la martensita puede desdoblarse, dando como resultado una estructura variante de correspondencia de red simple y un cambio neto de forma. Cuando la martensita se forma dentro de la austenita, la diferencia en sus estructuras cristalinas genera una gran deformación local. Esta tensión es lo suficientemente grande como para que no pueda acomodarse puramente de forma elástica. En cambio, en las AMF, la deformación se acomoda produciendo una estructura de martensita doble. Cuando la austenita de simetría superior se transforma en la martensita de simetría inferior, puede hacerlo de varias "formas" llamadas variantes de correspondencia de red de martensita. El número de tales variantes que se pueden formar está determinado por las estructuras cristalinas de la martensita y la austenita. Al formar una estructura de variantes de correspondencia de red relacionadas dobles, la martensita puede acomodar una gran parte de la deformación asociada con el cambio en la estructura cristalina. Bajo un estrés de sesgo externo, ciertas variantes se vuelven energéticamente favorecidas y se forman o crecen a expensas de otras en un procedimiento conocido como reorientación de martensita. Además, la martensita también puede desdoblarse, donde de forma análoga, la variante de correspondencia de red favorecida bajo tensión crece a expensas de los demás. Tanto la reorientación de la martensita como el desdoblamiento dan como resultado el cambio macroscópico de la forma y dan lugar al comportamiento de la memoria de forma y la superelasticidad.

La transformación martensítica se puede inducir tanto térmicamente como a través de la aplicación de tensión. En otras palabras, la aplicación de tensión y la reducción de la temperatura actúan como fuerzas impulsoras para la transformación austenita → martensita. De hecho, hay una relación lineal entre las dos. Esta relación se deriva de las relaciones termodinámicas de transformación de fase y se denomina relación Clausius-Clapeyron. Aproximadamente, afirma que:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \text{constante}$$

La respuesta de deformación de las AMF depende de la temperatura de prueba en relación con las temperaturas de transformación de inicio martensítico (M_s), acabado martensítico (M_f), inicio austenítico (A_s) y acabado austenítico (A_f) de la aleación. Si el material se deforma por debajo de la temperatura del M_f en una estructura de martensita auto acomodada, entonces la deformación se acomoda por el crecimiento de una variante favorecida por la tensión a expensas de los demás, así como por el desdoblamiento. Dado que todas las variantes de martensita son igualmente estables en ausencia de tensiones externas e internas, la martensita permanece en el estado reorientado y en desdoblamiento, y permanece en la forma deformada después de la descarga. Cuando se calienta por encima de la temperatura del A_f después de la descarga, toda la martensita se transforma nuevamente en austenita. Cuando la austenita se enfría nuevamente por debajo del M_f , la martensita se formará

nuevamente en un estado autoacomodado y todas las deformaciones del desdoblamiento se recuperan en ausencia de plasticidad; este es el efecto de memoria de forma unidireccional. Esto significa que la forma de austenita de la aleación se "recuerda", y el material puede volver a esta forma incluso después de la deformación en el estado de martensita. Esta capacidad permite que los "dispositivos biológicos desplegados" que se implementan en un estado de martensita deformado faciliten la instalación fácil y luego se transformen en la forma deseada a medida que se calienta a temperatura corporal.

Por otro lado, si se aplica suficiente tensión en el estado de austenita, la austenita puede transformarse en martensita en una configuración de variante única, lo que da como resultado un cambio de forma macroscópica. Sin embargo, cuando se elimina la tensión, la martensita se vuelve inestable y vuelve a ser austenita, y recupera este cambio de forma. Este efecto se conoce como superelasticidad, el material es capaz de soportar una gran cantidad de tensión de deformación recuperable, del 5% al 25%, dependiendo de la aleación. La flexibilidad se ha utilizado en una serie de aplicaciones biomédicas, como alambres de arco de ortodoncia y grapas y abrazaderas de hueso temporales para promover la curación.

Convencionalmente, se cree que las AMF de Ni-Ti (nitinol) poseen un módulo elástico mucho más bajo que las aleaciones de implantes usadas actualmente. En el estado de austenita, ha sido reportado que el nitinol tiene un módulo elástico de entre 60-80 GPa, mientras que, en el estado de martensita, ha sido reportado que este número es de 30-60 GPa. La rigidez supuestamente baja parecería reducir los riesgos de protección contra la tensión y hace del Ni-Ti un material de implante atractivo: no como una aleación con memoria de forma, sino simplemente como una aleación metálica con módulo elástico bajo. Sin embargo, el módulo bajo de nitinol de martensita reportado es aparentemente engañoso. Numerosos trabajos de difracción de neutrones, simulación atómica y difracción de sincrotrón han demostrado que el módulo elástico real de la martensita está por encima de los 100 GPa. La razón por la que se observa un pequeño módulo en un diagrama de tensión-deformación convencional es la activación simultánea de la reorientación de martensita y el desdoblamiento de martensita junto con la deformación elástica. Desafortunadamente, la deformación causada por la reorientación y el desdoblamiento de la martensita no parece recuperarse con la descarga, por lo que incluso a un nivel de tensión aplicado muy bajo, se puede observar una deformación irrecuperable en un diagrama de tensión-deformación de nitinol en el estado de martensita. Esto significa que es posible que el nitinol no pueda usarse en el estado de martensita como material de implante, ya que sufrirá un cambio de forma permanente a medida que se aplica tensión. Sin embargo, en lugar de mecanismos irreversibles como la reorientación o el desdoblamiento de martensita, puede ser posible activar un mecanismo de deformación reversible, como la transformación de fase inducida por tensión, simultáneamente con la deformación elástica para reducir el módulo efectivo de la aleación. En la mayoría de las aleaciones con memoria de forma, incluido el nitinol, la tensión requerida para activar la transformación de fase inducida por tensión es bastante alta (-200-300 MPa). Dado que los implantes no suelen experimentar tales cargas, aparentemente no es posible aprovechar este mecanismo.

Aleaciones con memoria de forma de Ti-Nb

Los AMF de Ti con componentes bioinertes tales como los sistemas de Ti-Mo y Ti-Nb pueden ser adecuados para aplicaciones tales como implantes y otros en los que se necesitan propiedades de memoria de forma junto con un módulo efectivo ultra bajo de elasticidad. Además, las aleaciones ternarias pueden ser viables con la adición de Ag, Ga y Sn al sistema de Ti-Mo, y de Al, Ga, Ge. La adición de Pd, Si, Sn, Ta y Zr a las aleaciones de Ti-Nb también puede producir el comportamiento autoadaptable que puede preferirse para estas aleaciones con memoria de forma. $Ti_{72}Nb_{22}Zr_6$ exhibe actualmente la tensión de deformación total recuperable más alta de 4,5% entre todas las aleaciones de Ti que no sean de Ti-Ni. Las aleaciones de Ti-Nb pueden ser preferentes por industrias como la industria biomédica debido a su alta biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, capacidad de trabajo superior y un relativamente bajo módulo de Young.

Además de una reducción del módulo efectivo, las propiedades mecánicas y superelásticas de las AMF de Ti-Nb deben mejorarse lo suficiente mediante el endurecimiento por deformación en frío, refinamiento de grano e ingeniería de textura cristalográfica para ser considerado un material factible para implantes estructurales. En los experimentos en esta divulgación, se utilizaron técnicas de deformación plástica severa de extrusión angular de canal igual (ECAE, Equal Channel Angular Extrusion) y entrenamiento para lograr el módulo efectivo bajado, así como las propiedades de memoria de forma autoadaptables y superelásticas discutidas aquí.

Fatiga funcional y de bajo ciclo en aleaciones con memoria de forma

A medida que las AMF experimentan ciclos de transformación hacia adelante y hacia atrás varias veces, su memoria de forma y propiedades superelásticas experimentan cambios causados por defectos que son generados y modificados por la transformación. Estos cambios pueden incluir un aumento o disminución de temperaturas de transformación, reducción de tensión, reducción de histéresis térmica, acumulación de deformación irrecuperable y cambios en la velocidad de endurecimiento del diagrama de tensión-deformación. Tradicionalmente, la fatiga funcional cíclica puede ser indeseable ya que altera las propiedades de la aleación, haciendo que se desvíe de su respuesta de ingeniería deseada. Sin embargo, la fatiga funcional generalmente

se puede estabilizar después de varios ciclos de transformación, de modo que los ciclos adicionales no afecten las propiedades de manera apreciable, y en muchas aplicaciones. Los componentes de las AMF se someten a un procedimiento de estabilización conocido como entrenamiento para mejorar la previsibilidad de la respuesta de la aleación.

5

Estos cambios inducidos por la transformación son causados por la generación de defectos o la martensita retenida durante la transformación. A medida que la interfase entre la martensita y la austenita se forma y mueve, se generan defectos en el límite debido a que la red no coincide entre las dos fases, lo que hace que se formen dislocaciones para aliviar la tensión interna acumulada. Sin embargo, el efecto preciso de la fatiga funcional cíclica depende del procedimiento por el cual se produce la transformación. Cuando una AMF se transforma a partir de cambios de temperatura en condiciones libres de tensión, las temperaturas de transformación generalmente disminuyen. A medida que tiene lugar la transformación, se generan dislocaciones en la interfase entre martensita y austenita. Sin embargo, como no se aplica tensión, la martensita se forma en el estado autoacomodado y el campo de tensión de los defectos generados se orienta aleatoriamente. Esto significa que los defectos no favorecen una variante específica de martensita y, como resultado, los defectos impiden la transformación de fase al actuar como obstáculos para el movimiento del frente de fase en ciclos de transformación posteriores. La austenita se estabiliza sobre la martensita y las temperaturas de transformación disminuyen. Por otro lado, si la transformación inducida térmicamente se produce bajo tensión aplicada, o si la transformación es inducida por tensión, los ciclos de transformación aumentarán las temperaturas de transformación de la aleación. Las dislocaciones formadas durante estos ciclos están orientadas y favorecen variantes específicas de martensita y, por lo tanto, la energía requerida para activar la transformación de estas variantes se reduce y la martensita se estabiliza en comparación con la austenita. En aplicaciones de implantes estructurales, las AMF se usan por su superelasticidad. El punto focal del presente estudio es, por lo tanto, la respuesta cíclica de la transformación de fase inducida por tensión. Los ciclos de transformación de fase inducidos por el estrés causan tres cambios principales en la respuesta de tensión-deformación de la aleación: 1) la tensión de transformación disminuirá gradualmente con el número de ciclos debido al aumento de la temperatura de transformación; 2) la histéresis de tensión de transformación se reducirá, y 3) se acumulará una deformación irrecuperable.

10

15

20

25

30

35

40

Los cambios antes mencionados en las propiedades superelásticas debido a la fatiga funcional de bajo ciclo se han explicado en gran medida por la generación de dislocaciones en los límites de fase, similar a la explicación utilizada para la transformación inducida por calor de las AMF. Sin embargo, la martensita retenida puede desempeñar un papel en los cambios en el comportamiento superelástico. Cuando el material se carga nuevamente, ya no requiere la nucleación de martensita dado que la martensita ya existe en la matriz. En cambio, la martensita retenida simplemente crece. Dado que la nucleación se reduce o elimina, la barrera de energía para la transformación austenita \rightarrow martensita se reduce significativamente, por lo que la tensión requerida para desencadenar la transformación inducida por tensión también se reduce. La martensita se retiene por dislocaciones, pero también se han sugerido como posibles otros mecanismos, como defectos puntuales y precipitados.

Resultados experimentales

En los experimentos discutidos a continuación, el efecto del ciclo superelástico se usó como una herramienta para reducir el módulo efectivo de la aleación. Con el fin de crear un módulo elástico ultra bajo, las aleaciones se fabricaron a partir de elementos con 99,99% de pureza mediante fusión por arco al vacío y fundidas en palanquillas rectangulares de 0,75" x 0,75" x 5" (19,05 mm x 19,05 mm x 127 mm). Las palanquillas se trataron luego en solución a 1000 °C durante 1 hora y enfriadas rápidamente con agua. Se evaluaron dos composiciones de aleaciones con memoria de forma basadas en Ti-Nb, una $Ti_{74}Nb_{26}$ binaria (% at.) y una aleación ternaria de $Ti_{72}Nb_{22}Zr_6$ (% at.). La extrusión angular de canal igual (ECAE) de las palanquillas de Ti-Nb se realizó utilizando una prensa hidráulica MTS de 250 toneladas con una herramienta de extrusión personalizada construida a partir de Inconel 718, una aleación de níquel-cromo endurecida por precipitación. La herramienta es un canal en forma de L con un ángulo agudo de 90° con una sección transversal cuadrada de 0,75" (19,05 mm). Debido a la baja resistencia y la excelente ductilidad de las aleaciones de Ti-Nb y Ti-Nb-Zr en el estado tratado con solución, la extrusión se realizó fácilmente a temperatura ambiente. Una velocidad de extrusión de 0,01 en s^{-1} permitió que las extrusiones continuaran sin incidentes.

45

50

55

La aleación binaria de $Ti_{74}Nb_{26}$ se procesó utilizando dos vías ECAE diferentes. La primera vía (ECAE 1A) comprendía una pasada de extrusión a temperatura ambiente, y la segunda vía (ECAE 4Bc) comprendía cuatro pasadas de extrusión con rotación de 90° en sentido horario de la palanquilla alrededor del eje de extrusión después de cada prueba a temperatura ambiente. La aleación ternaria de $Ti_{72}Nb_{22}Zr_6$ se extrusionó solo a través de la primera vía a temperatura ambiente.

60

La memoria de forma y el comportamiento superelástico no aparecieron en muestras extruidas a temperatura ambiente sin más tratamientos térmicos. Luego se realizó un breve procedimiento de recocido a temperatura intermedia para permitir cierta recuperación de la microestructura. Se llevaron a cabo una pluralidad de

65

tratamientos térmicos con temperaturas entre 400 °C y 800 °C y con duraciones de entre 5 minutos y 1 hora en las muestras extruidas, y todas las muestras se enfriaron rápidamente con agua. La Tabla 1 resume todos los tratamientos térmicos de recocido posteriores a la extrusión estudiados que mostraron propiedades prometedoras de memoria de forma y refleja que se realizó un tratamiento térmico de precipitación adicional a 300 °C durante 1 hora en las muestras recocidas A610 y C610, las anotaciones de aleación se correlacionan a continuación con el procedimiento mecánico y el tratamiento térmico recibido por cada muestra.

Tabla 1

Procedimiento mecánico	Tratamiento térmico	Notación
ECAE 1A	800°C por 10 minutos	A81C
	800°C por 1 hora	A81H
ECAE 4Bc	800°C por 10 minutos	C810
	800°C por 6 minutos	C86
	800°C por 10 minutos	C610

Además de las propiedades mecánicas y el comportamiento deseados de estas aleaciones, se prefieren y pueden ser necesarias propiedades tales como la biocompatibilidad y la resistencia a la corrosión, como tal, los resultados de citotoxicidad y corrosión se discuten en la presente memoria. Las Figuras 2A y 2B muestran el resultado de los experimentos de citotoxicidad en titanio puro, $Ti_{74}Nb_{26}$ y $Ni_{50.8}Ti_{49}$. Los resultados indican que las AMF de $Ni_{50.8}Ti_{49}$ fueron algo más tóxico que el $Ti_{74}Nb_{26}$ y las muestras de Ti puro, mientras que $Ti_{74}Nb_{26}$ y Ti fueron similares en su citocompatibilidad. La citotoxicidad de los productos de corrosión varía ampliamente para células de diferentes organismos. Por ejemplo, la exposición de linfocitos de sangre humana a la superficie de Ni-Ti a granel tratada en autoclave en vapor o agua provocó poca respuesta celular adversa, mientras que los linfocitos de sangre de rata expuestos a Ni-Ti procesado de manera similar mostraron una estimulación mejorada en la proliferación celular. Por otro lado, cuando se expuso a Ni-Ti poroso, que tiene un área de superficie más alta, la proliferación del linfocito de rata se suprimió casi por completo, de forma similar al efecto del níquel puro, mientras que la reducción de linfocitos humanos es de solo un 30%. Las células (NIH/3T3) utilizadas en el presente estudio son una línea de fibroblastos de ratón, por lo que es posible que, para las células humanas, la respuesta a la citotoxicidad sea diferente. Una certeza entre los hallazgos a veces contradictorios sobre la citotoxicidad del Ni-Ti en la literatura publicada es que una mayor liberación de níquel y una mayor concentración de átomos de níquel en la superficie de la aleación se correlacionan con una viabilidad celular reducida. Por lo tanto, es importante concentrarse en el mecanismo específico de liberación de metal en la citotoxicidad; esta es la razón por la que elegimos realizar un estudio de contacto indirecto. En este caso, se espera que los resultados dependan solo de la identidad y la cantidad de productos de corrosión metálica y minimicen el efecto directo de las características de la superficie sobre la viabilidad celular, ya que las células no entran en contacto directo con la muestra. Dado que tanto las muestras de Ni-Ti como las de Ti-Nb se pulieron exactamente con el mismo acabado final (0,05 μm), la rugosidad de la superficie y el área superficial de las dos muestras se espera que sean similares.

Las Figuras 3A y 3B son gráficos de polarización potenciodinámica que representan la reacción de Ti 202 puro, Ti-26Nb 204 y Ti-50.8Ni 206, en un entorno salino (3A) y con solución de Hank modificada (3B). Las pruebas potenciodinámicas se realizaron a 37 °C en $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$, $Ti_{74}Nb_{26}$ y muestras comerciales de Ti puro sumergidas en NaCl 1M o en solución salina equilibrada de Hank (HBSS; 8 g de NaCl, 0,4 g de KCl, 0,14 g de $CaCl_2$, 0,06 g de $MgSO_4$, 0,06 g de NaH_2PO_4 , 0,35 g de $NaHCO_3$, 1 g de glucosa, 0,6 g de KH_2PO_4 , 0,1 g de $MgCl_2$ por litro de agua desionizada). La resistencia a la corrosión es una propiedad preferible y característica de las aleaciones implantables. En algunos casos, se desea una resistencia a la corrosión similar al titanio puro (Ti). Para probar la resistencia a la corrosión de cada aleación, las aleaciones se sumergieron en una solución, se aplicó una corriente como se indica a lo largo del eje Y, y se midió un potencial como se indica a lo largo del eje X. La resistencia a la corrosión en la Figura 3A representa los efectos de un ambiente corrosivo que usa solución salina. La Figura 3A muestra que la curva de polarización de Ti-26Nb 204 sumergida en NaCl 1M demostró una respuesta pasiva similar a la del Ti en el rango de potencial examinado. En contraste, las muestras $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ 206 sumergidas en NaCl 1M mostraron un potencial de descomposición a 400 mV en relación con el electrodo de referencia. Volviendo a la Figura 3B, la solución modificada de Hank, utilizada en esta prueba, es una solución salina balanceada (HBSS) utilizada para pruebas de resistencia a la corrosión porque puede aplicarse a un instrumento, implante o tejido celular como aloinjertos durante la fabricación o transporte de ese producto. Como tal, probar estas aleaciones para determinar el comportamiento corrosivo en la solución de Hank puede ser prudente para garantizar que las aleaciones mantengan la integridad durante el procesamiento y el transporte. En la Figura 3B, se usa la solución modificada de Hank, lo que significa que la solución no tiene Ca^{++} o Mg^{++} . Las superficies desnudas del Ti-Nb AMF no sufrieron una ruptura de hasta 2000 mV, lo que puede sugerir que la resistencia a la corrosión inherente del Ti-Nb es igual o mejor que la del Ni-Ti. También significa que la resistencia a la corrosión del Ti-Nb es menos sensible a las condiciones de la superficie que la del Ni-Ti, y que el Ti-Nb no requiere el mismo nivel de procesamiento riguroso de la superficie que el Ni-Ti para mantener una excelente resistencia a la corrosión. Se hace notar que, mientras la aleación de Ti-Nb-Zr no se probó durante la prueba de corrosión representada en las Figuras 3A y 3B, se aprecia que el circonio puede usarse como un

agente de aleación debido a su resistencia a la corrosión. Como tal, un experto en la técnica apreciará que la adición de Zr, que puede usarse por su resistencia a la corrosión, a una aleación de Ti-Nb que haya demostrado resistencia a la corrosión no afectaría negativamente la resistencia a la corrosión de tal aleación.

5 Las propiedades superelásticas se evaluaron a partir de una pluralidad de ciclos de carga-descarga durante los experimentos. Se utilizaron muestras de tensión para caracterizar la respuesta superelástica de los materiales. Las muestras se cargaron a una temperatura constante a un cierto nivel de deformación, se descargaron y luego se cargaron nuevamente a un mayor nivel de deformación. Este procedimiento continúa hasta que se detecta una deformación irre recuperable significativa después de la descarga, que generalmente se produce a niveles de
10 tensión de deformación aplicada de 2,5% a 3%.

La Figura 4 es un gráfico de propiedades superelásticas exhibidas por Ti-Nb. En la Figura 6, σ_{SIM} denota el estrés crítico para la transformación martensítica inducida por tensión; ϵ_{irr} , ϵ_{se} y ϵ_{el} representan deformación irre recuperable, deformación de forma superelástica y deformación elástica recuperable, respectivamente. La
15 recuperación total de la tensión (ϵ_{rec}) en superelasticidad es la suma de ϵ_{se} y ϵ_{el} .

Las propiedades superelásticas importantes, mostradas en la Figura 4, son principalmente deformaciones irre recuperables (ϵ_{irr}), deformaciones recuperables (ϵ_{rec}) y tensión crítica para la transformación inducida por tensión (σ_{SIM}). La deformación recuperable incluye la recuperación elástica y el cambio de forma recuperable de la transformación martensítica inducida por tensión y posiblemente también el desdoblamiento de martensita. Con el aumento de la tensión aplicada, tanto ϵ_{rec} como ϵ_{irr} tienden a aumentar. ϵ_{rec} alcanza un máximo a cierto nivel de tensión, mientras que ϵ_{irr} aumenta monótonicamente con la deformación aplicada. La histéresis de tensión (ACT) es la diferencia de tensión entre la carga 402 de la curva de tensión-deformación y la parte 404 de
20 descarga de la curva de tensión-deformación.

La Figura 5 es un gráfico de múltiples curvas de deformación por tensión en las que la aleación de Ti-Nb se sometió a ciclos durante un número variable de ciclos. Durante el ciclo superelástico de temperatura constante, cambian varias propiedades superelásticas, como se demuestra en la Figura 4. Con el aumento de número de ciclos, histéresis de tensión (ACT) disminuido, y la deformación irre recuperable (ϵ_{irr}) aumentado en las etapas
25 iniciales de los ciclos.

La Figura 6 es un gráfico del comportamiento de tensión-deformación de varias aleaciones y el gráfico de inserción muestra el efecto del nivel de tensión aplicado sobre el módulo efectivo de 1, 10, 100 y 1000 ciclos. También se muestra en la Figura 6 el comportamiento de tensión-deformación de la aleación de Ti-Nb antes y después del ciclo en comparación con otros materiales metálicos. Antes de los ciclos; el módulo elástico de Ti-Nb es de aproximadamente 65 GPa indicado por 502, similar al del Ni-Ti en el estado de austenita, y aproximadamente 1/3 del valor del acero inoxidable. Por otro lado, después de 1000 ciclos, el módulo efectivo, también conocido como módulo secante, se reduce aún más 504 debido a la introducción temprana de la transformación de fase inducida por tensión.
35

40 Respuesta superelástica cíclica y fatiga de ciclo bajo

Varias muestras se sometieron a experimentos superelásticos cíclicos de tensión constante y a temperatura constante. Aquí, las muestras se cargan a 1% o 1,5% de tensión de deformación 1000 o 1500 veces a temperatura ambiente para evaluar las propiedades de fatiga funcional de bajo ciclo de las aleaciones. Se resume la tensión de transformación (σ_{SIM}), la histéresis de tensión (ACT) y la deformación irre recuperable (ϵ_{irr}) en función del número de ciclos superelásticos.
45

Estos experimentos finalmente condujeron a la creación de un procedimiento para reducir el módulo elástico efectivo de las aleaciones descritas. El procedimiento desarrollado combina la deformación elástica con otro modo de deformación reversible para crear un módulo efectivo reducido sin afectar el verdadero módulo elástico u otras propiedades mecánicas de la aleación. Al combinar la deformación elástica y la transformación de fase inducida por tensión reversible en las aleaciones con memoria de forma de Ti-Nb y Ni-Ti, se logró un módulo efectivo aparente de menos de 30 GPa como se muestra en la Figura 6. Además, este procedimiento permite que la aleación ajuste automáticamente su módulo efectivo aparente a las propiedades del hueso circundante: cuando el hueso circundante se debilita, el módulo efectivo aparente del material se reducirá en respuesta, y viceversa.
50

Convencionalmente, se necesita un nivel de tensión relativamente alto para desencadenar la transformación inducida por tensión. Este nivel de tensión es demasiado alto para que el estado de carga natural del cuerpo desencadene la transformación. A través de ciclos superelásticos, es posible reducir las tensiones de transformación a niveles muy bajos. La aleación de Ti-Nb A610 se sometió a ciclos 1000 veces a temperatura ambiente con una tensión de deformación del 1%. Como se discutió anteriormente, la Figura 5 muestra las curvas de tensión-deformación resultantes. La Figura 6 es una comparación de la respuesta tensión-deformación del acero inoxidable, la aleación con memoria de forma de Ni-Ti y la aleación con memoria de forma de Ti₇₄Nb₂₆
55 60 65

A610 antes y después de 1000 ciclos superelásticos. El recuadro muestra el módulo efectivo (módulo secante) de la AMF de Ti-Nb después de varios números de ciclos superelásticos en función del nivel de tensión.

5 El módulo efectivo reducido está activado por la transformación de fase inducida por tensión que tiene lugar en un σ_{SIM} muy bajo. El efecto del ciclo redujo el nivel de σ_{SIM} en el ciclo 1000 a aproximadamente 20 MPa, y en este punto, la curva de tensión-deformación se desvía de la linealidad y la pendiente se reduce gradualmente. Aproximadamente a 75 MPa, la curva de tensión-deformación de la muestra del ciclo 1000 alcanza un punto de inflexión y la pendiente comienza a aumentar nuevamente. Esto significa que el módulo efectivo no es solo una función del número de ciclos superelásticos, sino también una función del nivel de tensión. El recuadro de la

10 Figura 6 muestra estas relaciones: a medida que aumenta la tensión aplicada y el número de ciclos superelásticos, el módulo efectivo cae del valor original de casi 65 GPa a un mínimo de aproximadamente 22 GPa a aproximadamente 75 MPa en el ciclo 1000. Este procedimiento de reducción de módulo puede denominarse "ablandamiento cíclico".

15 El blindaje por estrés, como se discutió anteriormente, se produce porque el material del implante lleva una porción más grande de la carga que el hueso circundante, debido al mayor módulo elástico del implante. Para implantes construidos con metales y aleaciones convencionales, el efecto del blindaje por estrés se intensificará naturalmente a medida que la reabsorción y pérdida ósea conduzca a una mayor transferencia de carga al implante y acelere el procedimiento de pérdida ósea. Sin embargo, en la AMF de Ti-Nb ablandada cíclicamente,

20 si se produce una pérdida ósea que conduce a la transferencia de más cargas al implante, el módulo elástico efectivo del implante se reducirá y devolverá la carga al hueso y evitará una mayor degradación. La dependencia al estrés del módulo efectivo permite al implante ajustar sus propiedades en función de su entorno operativo: si el implante transporta un nivel de carga superior al deseado, reducirá automáticamente su módulo efectivo para transferir la carga de vuelta al entorno.

25 Finalmente, el enfoque de transformación inducida por tensión, que también puede denominarse entrenamiento, permite reducir el módulo efectivo del material sin afectar otras propiedades mecánicas, como se muestra en la Figura 7. La Figura 7 es un diagrama de tensión-deformación de la aleación A610 antes y después de 1000

30 ciclos superelásticos. Aunque el ciclo reduce el módulo efectivo, no afecta las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, el estrés de los huesos en el cuerpo humano debido a las actividades cotidianas es muy difícil de medir, ya que diferentes huesos pueden experimentar estrés de manera diferente y pueden variar de una persona a otra según la edad, el nivel de actividad, el peso, el estado físico, la nutrición y otros factores como la genética. En materiales metálicos, el módulo elástico de un material y su resistencia final están directamente correlacionados, es decir, los materiales más rígidos son generalmente más fuertes. Por lo tanto, el

35 acto de reducir el módulo elástico suele ir acompañado de una reducción de la resistencia máxima y, por lo tanto, de la resistencia a la fatiga, ambos parámetros cruciales para los implantes diseñados para una vida útil prolongada. Del mismo modo, el bajo módulo elástico de los materiales porosos también tiene el costo de la resistencia. Sin embargo, el enfoque de transformación inducida por tensión en realidad no cambia la constante elástica inherente del material, sino que introduce un segundo mecanismo de deformación reversible para reducir

40 el módulo efectivo. Esto significa que las propiedades inherentes del material, como la resistencia, no se ven afectadas negativamente. El módulo efectivo puede reducirse sin comprometer otras propiedades.

45 Sin embargo, la efectividad del ablandamiento puede verse afectada por la condición inicial de la aleación. Las Figuras 8A-8B muestran la relación entre σ_{SIM} y el número de ciclos en las muestras A610 y C613. En ambas experiencias la reducción en σ_{SIM} de C613 permanece por encima de 150 MPa después de 1000 ciclos. Dado que la reducción en el módulo efectivo depende de la reducción de σ_{SIM} a niveles muy bajos, el módulo de C613 no cambia hasta que el nivel de tensión aplicado exceda 150 MPa. También se debe tener en cuenta que los valores de tensión de transformación logrados a través del ciclo son más bajos de lo que normalmente es posible al cambiar la temperatura superelástica en relación con la temperatura de transformación del material. En el

50 estado de austenita, la tensión de transformación es directamente proporcional a la temperatura a la que se deforma el material. Por lo tanto, si el experimento se lleva a cabo a temperaturas más cercanas al acabado de austenita (A_f) del material, la tensión de transformación se reduce naturalmente.

55 Esta disminución se muestra en la Figura 9 que muestra la dependencia de la tensión de transformación en la temperatura de prueba en la muestra A610 antes y después de 1000 ciclos superelásticos, específicamente, que la tensión de transformación se reduce después de 1000 ciclos y no aumenta alrededor de 12 °C como la muestra probada no sometida a ciclos. En la Figura 8A, el σ_{SIM} de C613 es más alto que el de A610, lo que implica que el precipitado ω , un tamaño de grano más pequeño y una mayor densidad de dislocación de C613

60 estabilizaron la austenita en relación con la martensita y efectivamente redujeron las temperaturas de transformación de la aleación. Cuanto menor sea la temperatura de transformación, mayor será el σ_{SIM} a temperatura ambiente. Tanto los precipitados como las dislocaciones dificultan el movimiento de la interfase de martensita durante la transformación, lo que aumenta la demanda total de energía de la transformación y aumenta el σ_{SIM} . Simultáneamente, σ_{SIM} también se ve afectado por el cambio en la química de la precipitación. Los precipitados ω son ricos en titanio, por lo que su apariencia aumenta la concentración de niobio en la matriz.

65 Una mayor concentración de niobio disminuye las temperaturas de transformación, lo que aumenta aún más el

σ_{SIM} en muestras precipitadas. En el transcurso de 1000 ciclos superelásticos al 1% de tensión de deformación, la simulación de σ_{SIM} de ambas muestras disminuyó aproximadamente 130 MPa. El ACT inicial también es mayor en C613 como se muestra en la figura 8B, y el ACT de ambos especímenes disminuye con el aumento del número de ciclos. ACT es una medida de la disipación de energía y es causada por la fricción interfacial y la creación y/o reorganización de defectos durante la transformación martensítica. El efecto de la generación de defectos y la reorganización suele ser alto en el primer ciclo, y se vuelve menos significativo con cada ciclo adicional. Por lo tanto, el cambio en ACT es más pronunciado en los primeros ciclos y luego ACT tiende a saturarse.

Sin embargo, los valores de σ_{SIM} por debajo de 100 MPa son muy difíciles de lograr cambiando solamente la temperatura del experimento. En comparación, para una muestra sometida a ciclos 1000 veces al 1% de tensión de deformación, la tensión de transformación mínima alcanzable varía solo débilmente con la temperatura de prueba y permanece mucho más baja que la muestra sin ciclo a todas las temperaturas. Esto significa que se requiere ablandamiento cíclico para lograr el módulo elástico ultra bajo del material. Un problema práctico con la técnica de ablandamiento cíclico es la cantidad de ciclos necesarios para lograr el nivel deseado de σ_{SIM} . No es económico ni práctico aplicar 1000 ciclos individualmente a cada dispositivo, y se necesita un procedimiento más simple.

La Figura 10 es un gráfico que ilustra cómo se puede reemplazar un número elevado de ciclos superelásticos a una tensión baja por un número menor de ciclos a una tensión más alta. Esta puede ser una forma económica de producir el mismo módulo efectivo ultra bajo con una fracción de los ciclos en el procedimiento de entrenamiento/ablandamiento cíclico. La Figura 10 muestra cómo 1000 ciclos superelásticos a 1% de tensión de deformación fueron reemplazados por 1 ciclo a un alto nivel de tensión de deformación para producir un resultado equivalente. Cuando la muestra (A610) se sometió a ciclos una vez a una tensión de deformación del 2,5%, el nivel de tensión de transformación se redujo de 150 MPa a aproximadamente 30 MPa inmediatamente, lo que simplifica enormemente el procedimiento de ablandamiento cíclico.

A través de estos experimentos, se desarrolló una técnica de transformación inducida por tensión mediante ablandamiento cíclico para crear aleaciones con un módulo elástico efectivo ultra bajo por debajo de 30 GPa, aproximadamente la mitad del valor del valor de rigidez más bajo reportado de 55 GPa en aleaciones biomédicas, sin afectar negativamente a otras propiedades mecánicas del material. La forma de la curva de tensión-deformación del material permite además que el material se autoajuste a la condición del entorno para combatir más eficazmente el blindaje por estrés. Esta técnica puede aplicarse a todos las AMF que demuestren superelasticidad.

Procedimientos de fabricación

La Figura 11 es un procedimiento de fabricación de un módulo elástico efectivo ultra bajo con memoria de forma y propiedades superelásticas. En el bloque 1102, el titanio (Ti) se funde con niobio (Nb) en, por ejemplo, un horno de arco de vacío. En esta realización, el porcentaje atómico de Nb está entre 23%-26% y el resto es Ti. La aleación es luego tratada térmicamente o tratada en solución en el bloque 1106 que puede ser seguida por un enfriamiento con agua en el bloque 1108. En un ejemplo, el tratamiento térmico comprende mantener la aleación entre 850 °C-1100 °C durante un mínimo de 30 minutos. En otros ejemplos, el tratamiento térmico puede comprender mantener la aleación entre 400 °C -800 °C o entre tratamientos de 450 °C a 600 °C por entre 5 minutos a 60 minutos, seguido de un enfriamiento con agua en el bloque 1108.

Como alternativa, el tratamiento térmico en el bloque 1106 puede durar de 30 minutos a 72 horas. Después del tratamiento térmico en el bloque 1106, que puede comprender uno o más etapas de tratamiento térmico y un enfriamiento con agua en el bloque 1108, la aleación puede procesarse termomecánicamente por deformación en caliente, en frío o en tibio, lo que incluye extrusión, laminado, estampado, extrusión de canal angular igual y trefilado de alambre. La aleación puede demostrar una respuesta de módulo autoadaptable y de baja eficacia posterior al tratamiento térmico, pero antes del procesamiento termomecánico. Sin embargo, la vida de fatiga y los niveles de resistencia de esas aleaciones pueden ser inferiores a los que se han procesado termomecánicamente. Después del tratamiento térmico en el bloque 1106 y un enfriamiento con agua en 1108, la aleación se procesa termomecánicamente en el bloque 1110. El procesamiento termomecánico utilizado en el bloque 1110 puede depender de la aplicación final de la aleación y puede comprender uno o más procedimientos realizados a una o más temperaturas o rangos de temperatura. En una realización, posterior a un procedimiento de trabajo en frío, la aleación se somete a un segundo procedimiento de tratamiento térmico, en el que el segundo procedimiento de tratamiento térmico comprende mantener la aleación entre 200 °C y 700 °C durante al menos 30 minutos y hasta 100 horas. Mientras que implantes y ortopédicos en general se discute en la presente memoria, se observa que las aleaciones descritas se pueden usar para cualquier aplicación en donde la resistencia a la corrosión, la superelasticidad, la autoadaptabilidad, el módulo de elasticidad ultra bajo y la memoria de forma son propiedades deseables. Los campos incluyen, entre otros, el aeroespacial, automotriz y de la automatización, en donde los componentes de un sistema pueden estar sujetos a entornos corrosivos, cargas cíclicas, deformaciones elevadas o una combinación de factores. En un ejemplo, el procedimiento

termomecánico comprende más del 10% de deformación de Von Mises equivalente, y en un ejemplo alternativo, el procedimiento termomecánico comprende más del 50% de deformación de Von Mises equivalente.

5 Volviendo a la Figura 11, después del procesamiento termomecánico en el bloque 1110, que puede incluir el
tratamiento térmico y posteriormente un enfriamiento con agua, la aleación se entrena en el bloque 1112. El
entrenamiento es el procedimiento en el que se aplica una carga cíclicamente a la aleación para crear las
propiedades deseadas. Este entrenamiento en el bloque 1112 se puede realizar a temperatura ambiente o a una
temperatura elevada de hasta 150 °C. El nivel de tensión de deformación utilizado durante el entrenamiento
10 puede ser de 1% a 5% de tensión de deformación. Se aprecia que, como se muestra y se discutió anteriormente
en la Figura 10, en algunas realizaciones se pueden realizar hasta 1000 ciclos superelásticos a una tensión de
deformación del 1% para producir un módulo elástico de aproximadamente 30GPa y en una realización
alternativa un ciclo a un nivel de tensión de deformación más alto como de 2,5% también puede producir un
módulo equivalente. En un ejemplo, el entrenamiento comprende la carga cíclica en la aleación para
15 deformaciones mayores al 0,5% de tensión de deformación a una temperatura en la que la aleación exhibe un
comportamiento superelástico, por ejemplo, a una temperatura por debajo de 150 °C. En un ejemplo alternativo,
el entrenamiento comprende la carga cíclica en la aleación al 1-3% de tensión de deformación a 10 °C (50 °F) -
100 °C (212 °F), preferiblemente entre 20 °C (68 °F) - 50 °C (122 °F). El procedimiento de entrenamiento en el
bloque 1112 puede depender de la composición de la aleación, así como del uso final deseado. La aleación
20 resultante en el bloque 1114 tendrá una resistencia a la corrosión equivalente a Ti puro, un módulo efectivo de
elasticidad < 30 GPa, y demostrará propiedades superelásticas autoadaptables. Se entiende, como se discutió
anteriormente con respecto a la Figura 10, que cuanto mayor es la deformación, el % de tensión de deformación
del entrenamiento, pueden ser necesarios menos ciclos de entrenamiento.

25 En una realización alternativa, se puede añadir una aleación ternaria, por ejemplo, circonio, en el bloque 1104.
En este ejemplo, el % atómico de Ti está entre 66%-76%, el % atómico de Nb está entre 20%-26% y el %
atómico de Zr está entre 4%-8%. En otro ejemplo, el contenido efectivo total (% atómico) de Nb + Zr está entre
24%-26%. En este ejemplo, por cada 1% de Nb hay o habría 0,67 * Zr % at. y el total de (1 * Nb % at.) + (0,67 +
Zr % at.) = 24%-26% total, donde el equilibrio es Ti. En cualquiera de los ejemplos en los que se agrega Zr en el
30 bloque 1104, el procedimiento de la Figura 11 procede como se describió anteriormente desde los bloques 1106-
1114. El tratamiento térmico en el bloque 1106 y el procesamiento termomecánico en el bloque 1110 pueden
proceder en lo anterior o pueden tener parámetros variados e involucrar a más de una estación en uno o ambos
bloques 1106 y 1110. En el bloque 1114, la aleación tendrá un módulo efectivo de < 30 GPa y exhibirá un
comportamiento autoadaptable, con memoria de forma y superelástico.

35 La Figura 12 es una realización alternativa de un procedimiento de fabricación de una aleación con memoria de
forma autoadaptable con un módulo efectivo ultra bajo de elasticidad. En el bloque 1202, el Ti y Ni se funden al
vacío. En algunas realizaciones, se agrega una aleación ternaria en el bloque 1204. En algunas realizaciones,
dos componentes tales como Ti, Ni o la aleación ternaria pueden usarse como lingotes prefabricados y fundirse
al vacío, es decir, cada tipo de material (metal) puede fundirse por separado para formar la aleación o dos o más
40 tipos de materiales (metales) que ya están en lingote u otra forma utilizable pueden fundirse con al menos un
metal adicional. En ausencia de una aleación ternaria añadida en el bloque 1204, el % atómico de Ni está entre
49,5%-55% y el resto es Ti. La aleación formada en el bloque 1202 es luego tratada térmicamente o tratada en
solución en el bloque 1206 que puede ser seguida por un enfriamiento con agua en el bloque 1208. En un
ejemplo, el tratamiento térmico comprende mantener la aleación entre 700 °C-1100 °C durante un mínimo de 30
45 minutos. En otros ejemplos, el tratamiento térmico puede comprender mantener la aleación entre 400 °C-700 °C
o tratamiento de entre 250 °C y 600 °C por 5 minutos a 60 minutos, seguido de un enfriamiento con agua en el
bloque 1208. Alternativamente, el tratamiento térmico en el bloque 1206 puede durar de 30 minutos a 100 horas.
Después del tratamiento térmico en el bloque 1206, la aleación puede procesarse termomecánicamente
mediante deformación en caliente, en frío o en tibio, incluyendo extrusión, laminado, estampado, extrusión
50 angular de canal igual y trefilado de alambre. En una realización, posterior a un procedimiento de trabajo en frío,
la aleación se somete a un segundo procedimiento de tratamiento térmico, en el que el segundo procedimiento
de tratamiento térmico comprende mantener la aleación a 200 °C-500 °C durante al menos 30 minutos y hasta
100 horas. Se entiende que un tratamiento a una temperatura más alta puede requerir un tiempo de tratamiento
térmico más corto. Si bien los experimentos y hallazgos en la presente memoria se realizaron en un entorno de
55 investigación, se aprecia que las etapas de procesamiento que pueden reducir el tiempo de procesamiento
general requerido para producir la aleación deseada pueden ser deseados por la industria por razones de costo,
seguridad y eficiencia.

60 La aleación puede demostrar una respuesta de módulo autoadaptable y de baja eficacia posterior al tratamiento
térmico pero anterior al procesamiento termomecánico. Sin embargo, la vida de fatiga y los niveles de resistencia
de esas aleaciones pueden ser inferiores a los que se han procesado termomecánicamente. Por lo tanto, la
aleación se procesa termomecánicamente en el bloque 1210. El procesamiento termomecánico utilizado en el
bloque 1210 puede depender de la aplicación final de la aleación y puede comprender uno o más procedimientos
realizados a una o más temperaturas o rangos de temperatura. En un ejemplo, el procedimiento termomecánico
65 comprende más del 10% de la deformación equivalente de Von Mises para el sistema de aleación, y en un

ejemplo alternativo, el procedimiento termomecánico comprende más del 50% de la deformación equivalente de Von Mises.

5 Volviendo a la Figura 12, después del procesamiento termomecánico en el bloque 1210, la aleación se entrena en el bloque 1212. El entrenamiento es el procedimiento en el que se aplica una carga cíclicamente a la aleación para crear las propiedades deseadas. Este entrenamiento en el bloque 1212 se puede realizar a temperatura ambiente o a una temperatura elevada de hasta 150 °C. El nivel de tensión de deformación utilizado durante el entrenamiento puede ser de 1% a 5% de tensión de deformación. En un ejemplo, el entrenamiento comprende la carga cíclica en la aleación para deformaciones mayores al 0,5% de tensión de deformación a una temperatura
10 donde la aleación exhibe un comportamiento superelástico. El procedimiento de entrenamiento en el bloque 1212 puede depender de la composición de la aleación, así como del uso final deseado. La aleación resultante en el bloque 1214 tendrá una resistencia a la corrosión equivalente a Ti puro, un módulo efectivo de elasticidad < 40 GPa, y demostrará un comportamiento autoadaptable, memoria de forma y propiedades superelásticas. Como se discutió anteriormente con respecto a la Figura 10, cuanto mayor es la deformación, es decir, cuanto mayor es el
15 % de tensión de deformación, utilizada para el entrenamiento, menos ciclos pueden ser necesarios.

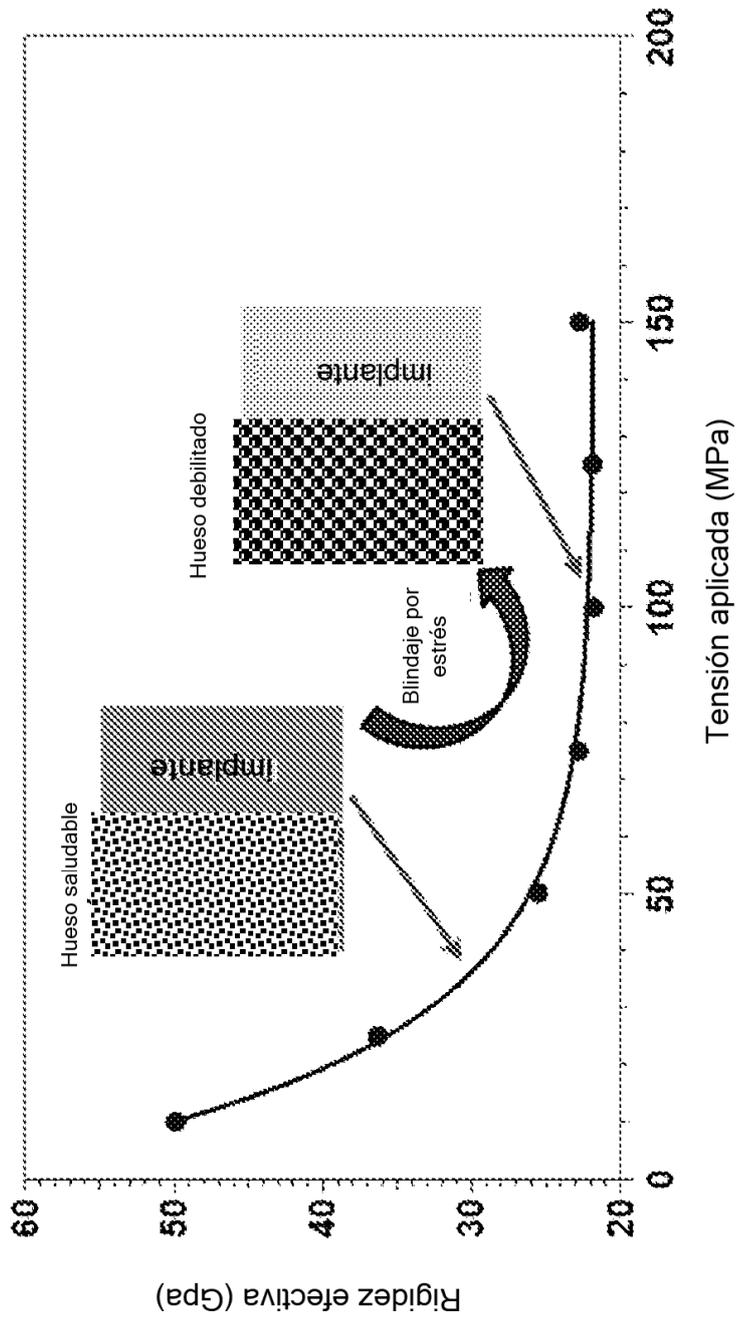
Si bien se han mostrado y descrito realizaciones preferentes, un experto en la técnica puede hacer modificaciones de las mismas sin apartarse del ámbito o las enseñanzas de la presente memoria. Las realizaciones descritas en la presente memoria son solo de ejemplo y no son limitantes. Muchas variaciones y
20 modificaciones de los sistemas, aparatos y procedimientos descritos en la presente memoria son posibles y caen dentro del ámbito de la invención. Por ejemplo, las dimensiones relativas de varias partes, los materiales de los que están hechas las diversas partes y otros parámetros pueden variar. Por consiguiente, el alcance de protección no se limita a las realizaciones descritas en la presente memoria, sino que solo se limita por las reivindicaciones que siguen, cuyo alcance incluirá todos los equivalentes del objeto de las reivindicaciones. A
25 menos que se indique expresamente lo contrario, las etapas en una reivindicación de procedimiento se pueden realizar en cualquier orden. La recitación de identificadores como (a), (b), (c) o (1), (2), (3) antes de las etapas en una reivindicación de procedimiento no tiene la intención y no especifica un orden particular a las etapas, sino que se usan para simplificar la referencia posterior a tales etapas.

30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de una aleación con memoria de forma que comprende:
- 5 (a) fundir titanio (Ti) y niobio (Nb) para formar una aleación, en el que la aleación consiste en 23% at. a 26% at. de Nb y Ti;
- (b) tratar térmicamente la aleación formada en (a) manteniendo la aleación a una temperatura entre 850 °C y 1100 °C durante al menos 30 minutos;
- 10 (c) procesar termomecánicamente la aleación, en el que procesar termomecánicamente la aleación comprende al menos uno de los siguientes: trabajo en caliente, trabajo en tibio y trabajo en frío o combinaciones de los mismos, y someter la aleación a una deformación; y
- 15 (d) entrenar la aleación a una temperatura constante entre 20 °C y 50 °C después de (c) a través de una pluralidad de ciclos de deformación con una tensión de deformación de 1-3%, en el que la deformación aplicada a través de la pluralidad de ciclos de deformación es constante y, después del entrenamiento y en respuesta al entrenamiento, la aleación tiene un módulo efectivo de elasticidad menor a 30,0 GPa.
- 20 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que (c) comprende al menos uno de los siguientes: extrusión en tibio, extrusión en frío, laminado, estampado, prensado angular de canal igual y trefilado de alambre, o combinaciones de los mismos.
- 25 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que (b) además comprende enfriar rápidamente con agua la aleación después de tratar térmicamente la aleación.
4. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que la tensión de deformación de (c) es mayor que el 10% de la deformación de Von Mises equivalente.
- 30 5. El procedimiento según la reivindicación 2, que además comprende tratar térmicamente la aleación después de (c) usando una pluralidad de ciclos de tratamiento térmico, en el que cada ciclo de tratamiento térmico de la pluralidad de ciclos de tratamiento térmico comprende: mantener la aleación a una temperatura entre 300 °C y 600 °C durante 5 minutos a 60 minutos seguido de un enfriamiento con agua.
- 35 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que (d) comprende someter cíclicamente la aleación a deformaciones superiores al 0,5% de tensión de deformación en la fase de austenita a una temperatura inferior a 150 °C.
- 40 7. Una aleación con memoria de forma de módulo ultra bajo y resistente a la corrosión fabricada de acuerdo con la reivindicación 1 que consiste en:
- 23% at. a 26% at. de niobio (Nb); y
- 45 titanio (Ti);
- en la que el Nb y Ti se funden juntos para formar la aleación con memoria de forma, y
- en la que la aleación con memoria de forma tiene un módulo efectivo de elasticidad menor a 30 Gpa posterior y en respuesta al entrenamiento a una temperatura constante a través de una pluralidad de ciclos de deformación, en la que se aplica una tensión de deformación constante a través de la pluralidad de ciclos de deformación.
- 50

FIG. 1



Biocompatibilidad

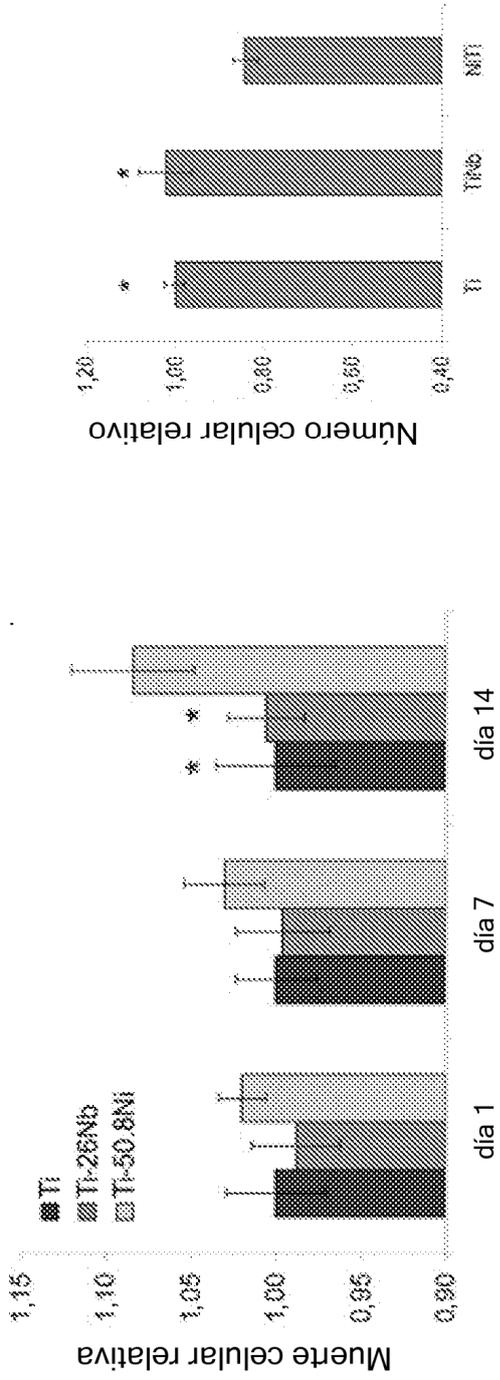


FIG. 2A

FIG. 2B

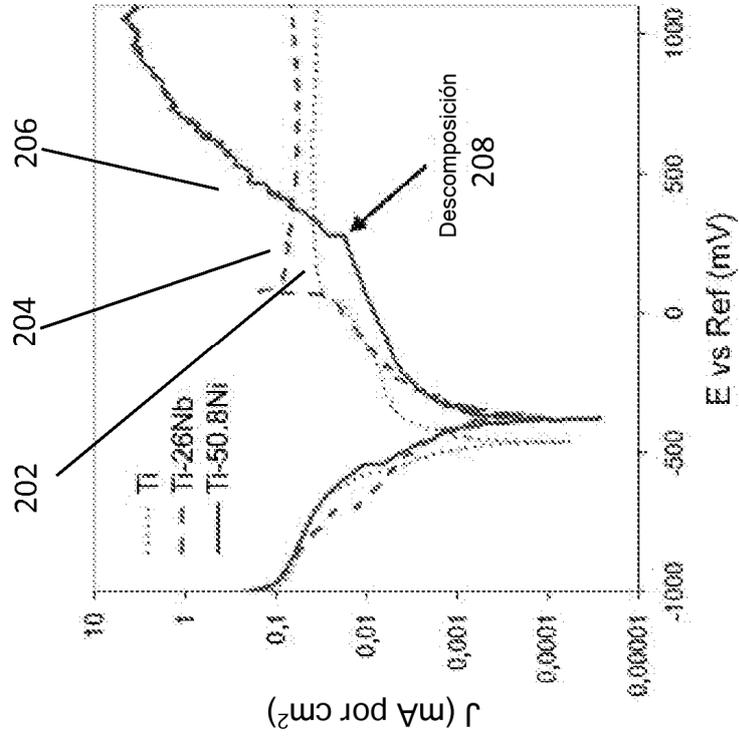


FIG. 3B

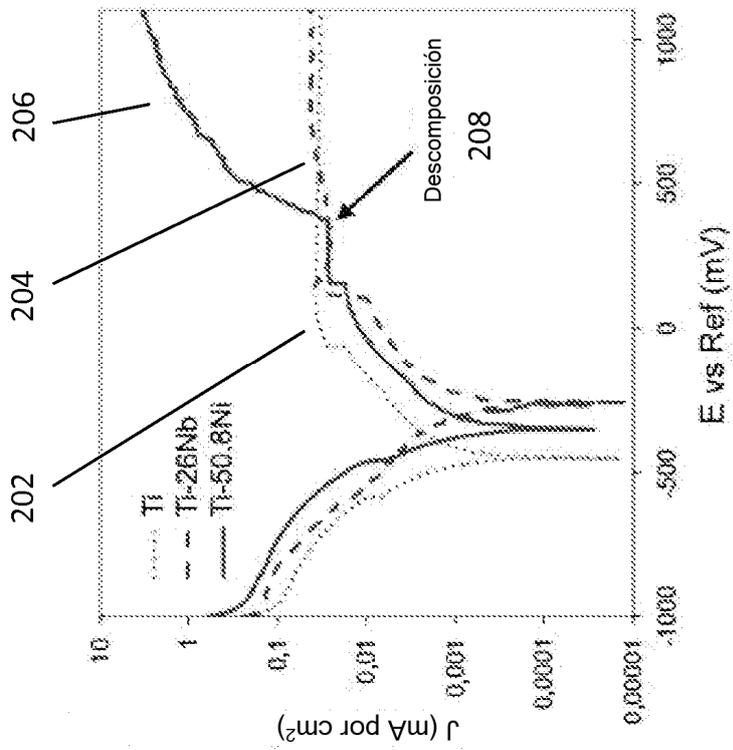
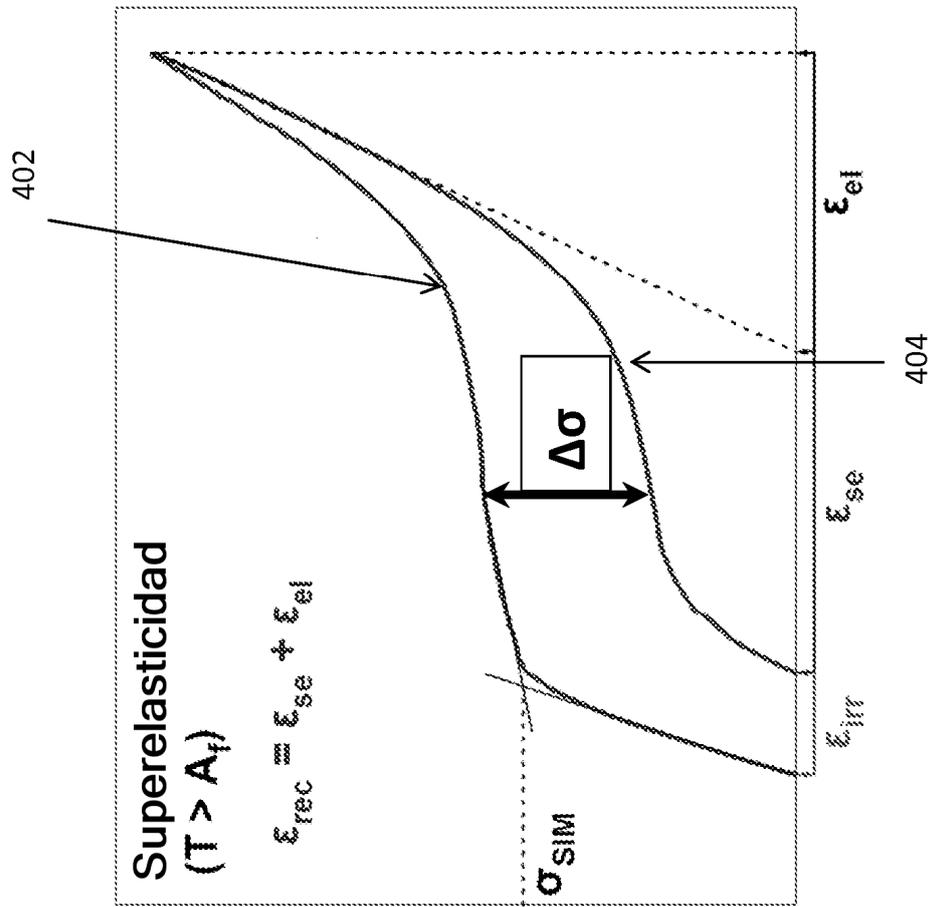


FIG. 3A

FIG. 4



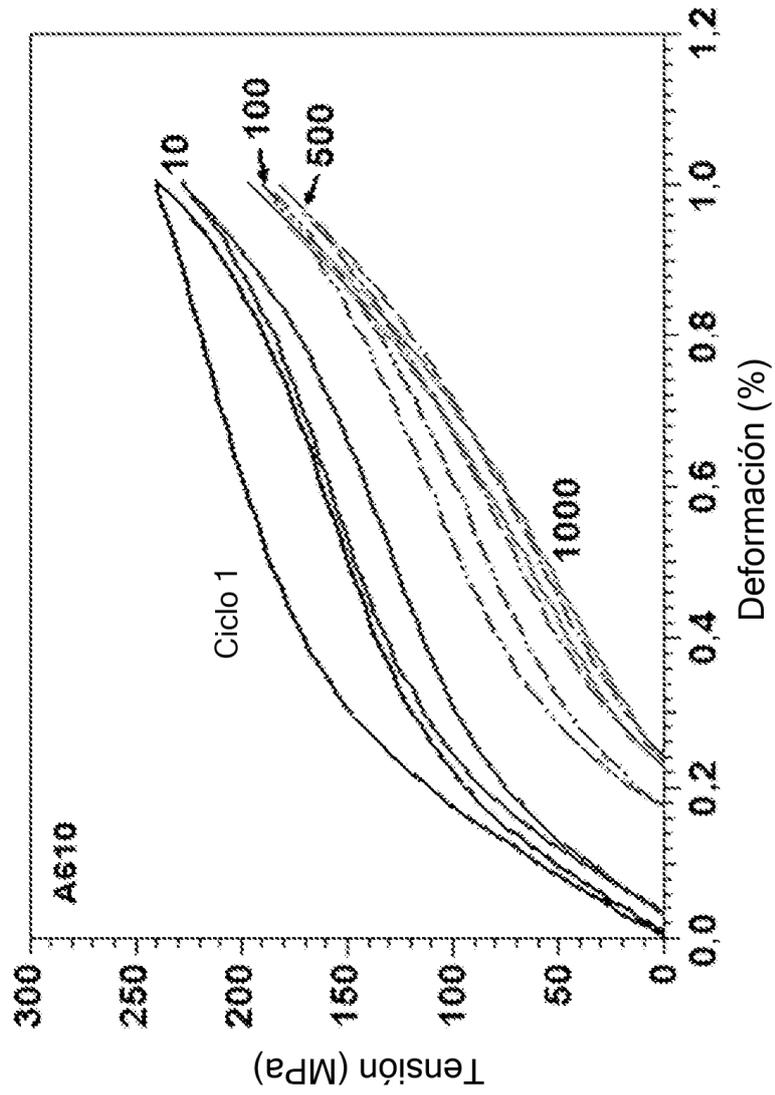
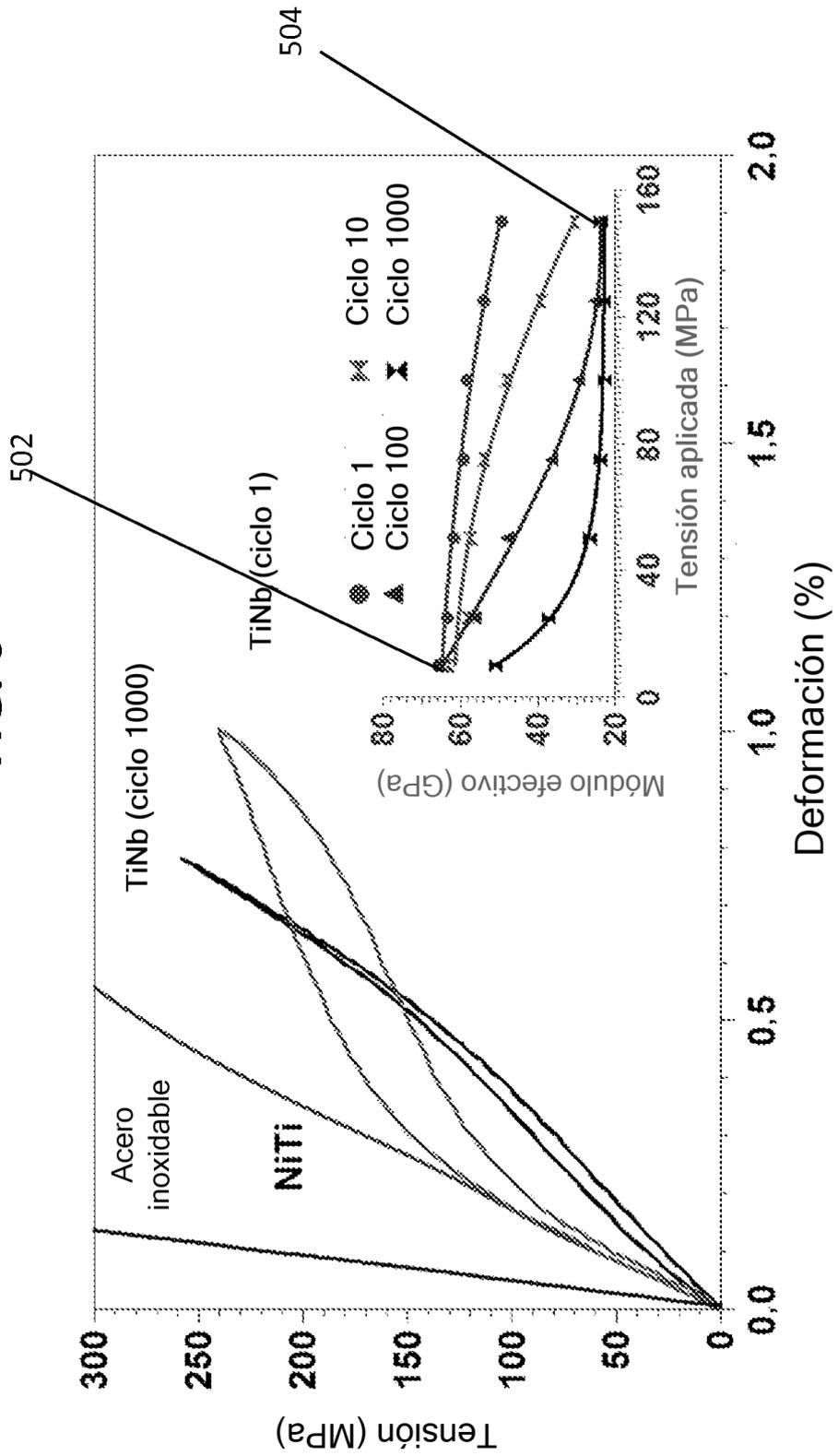


FIG. 5

FIG. 6



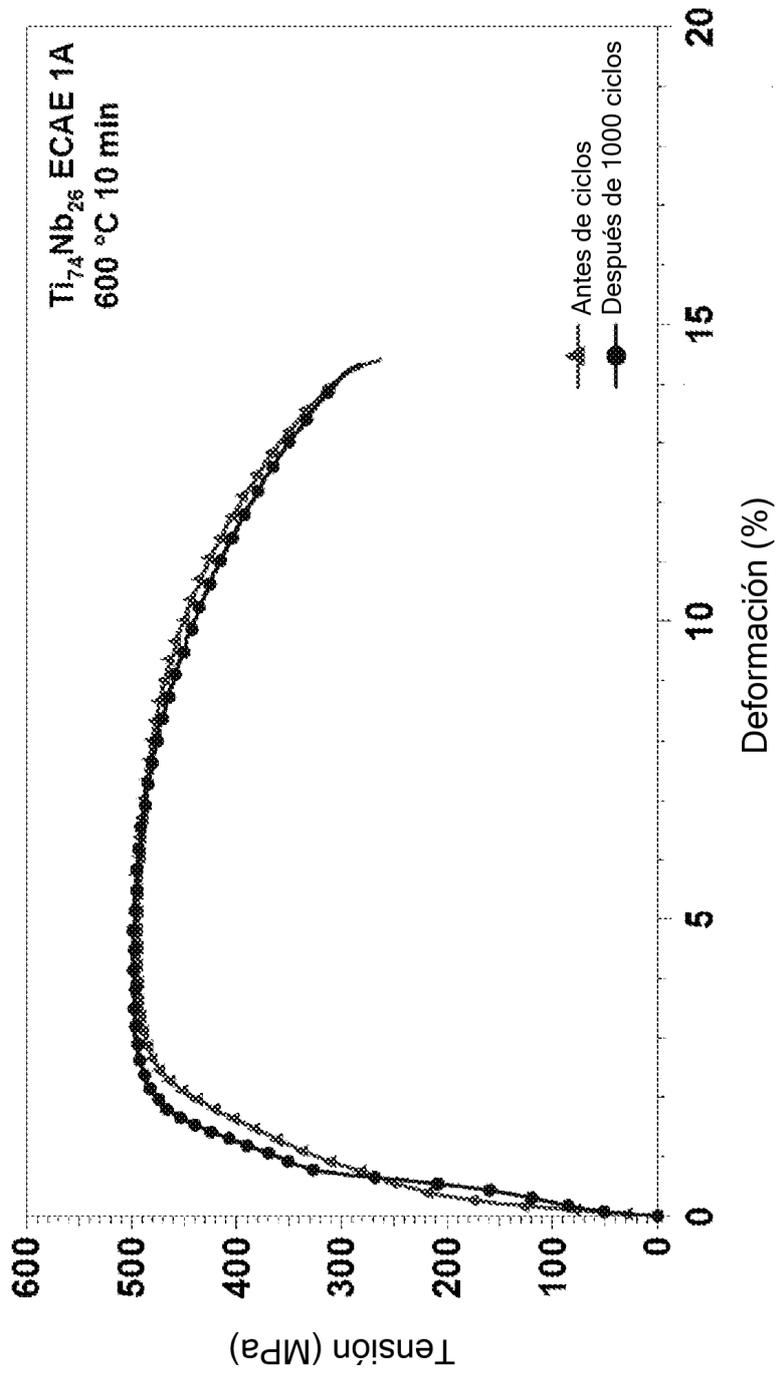


FIG. 7

FIG. 8A

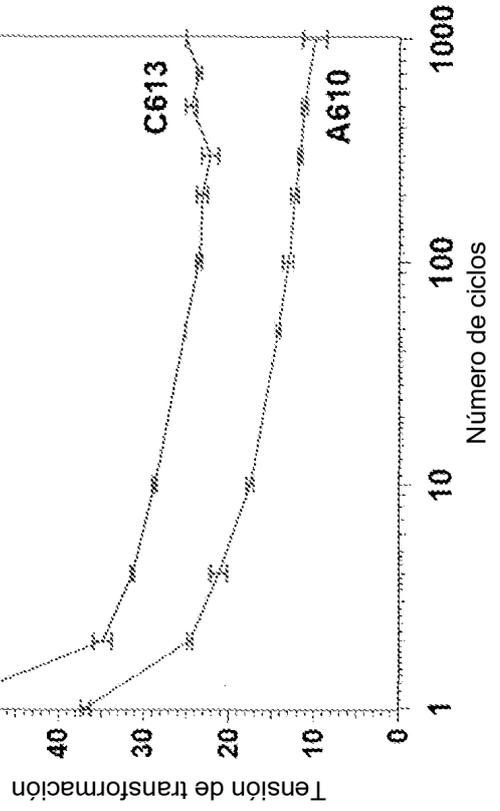
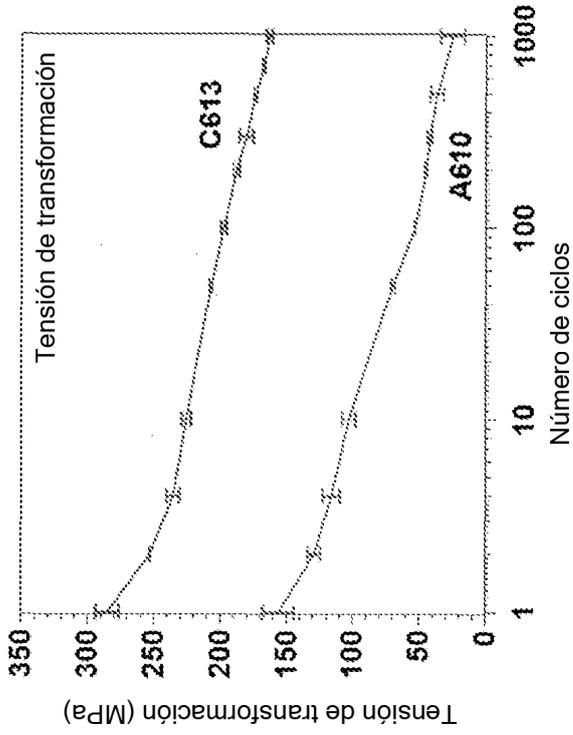


FIG. 8B

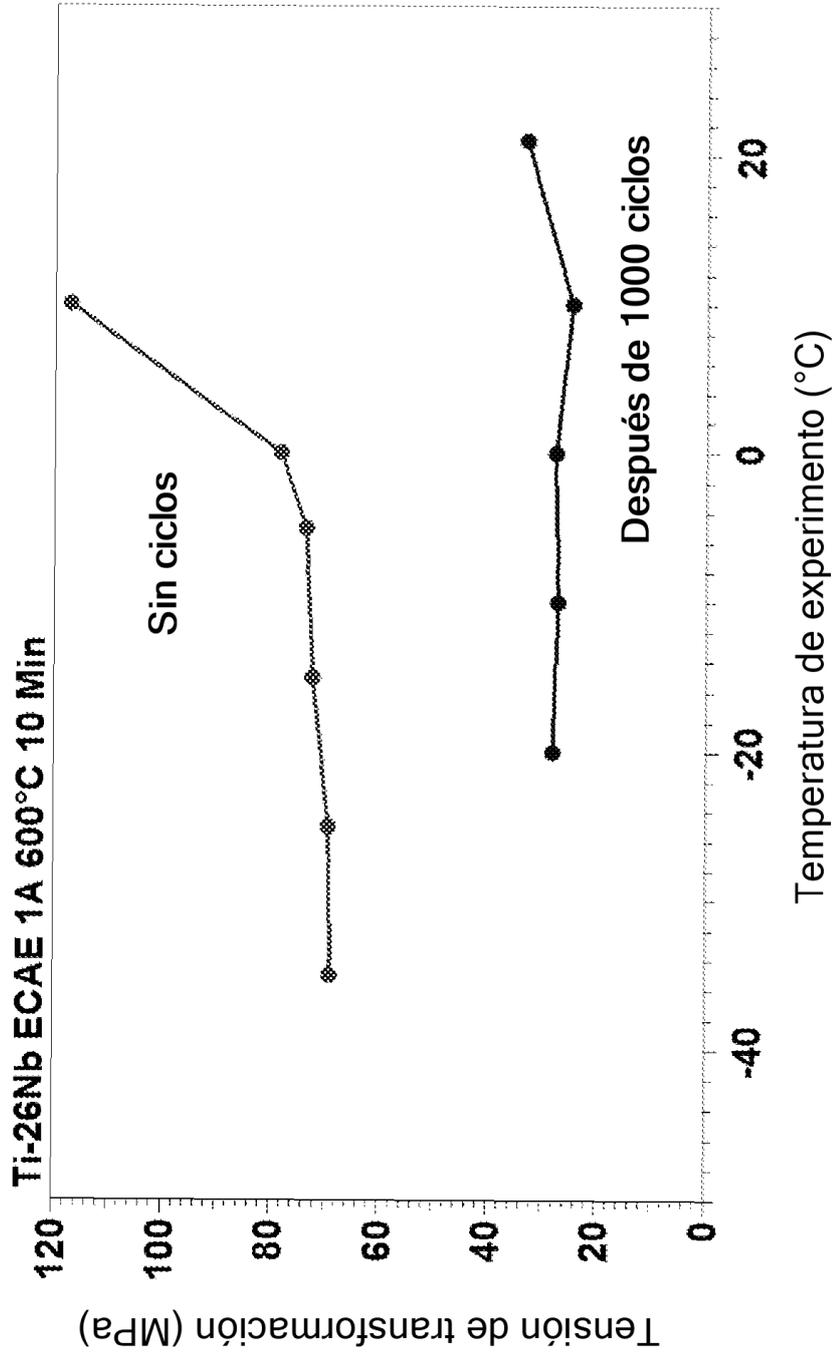


FIG. 9

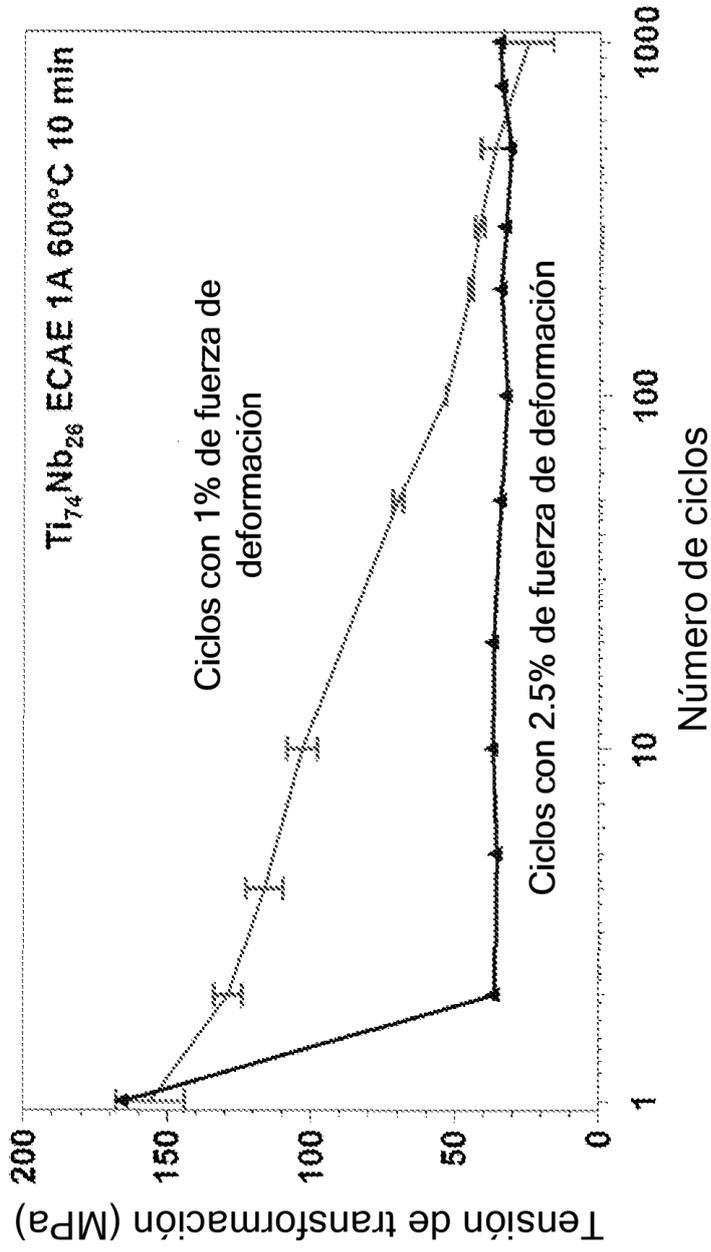


FIG. 10

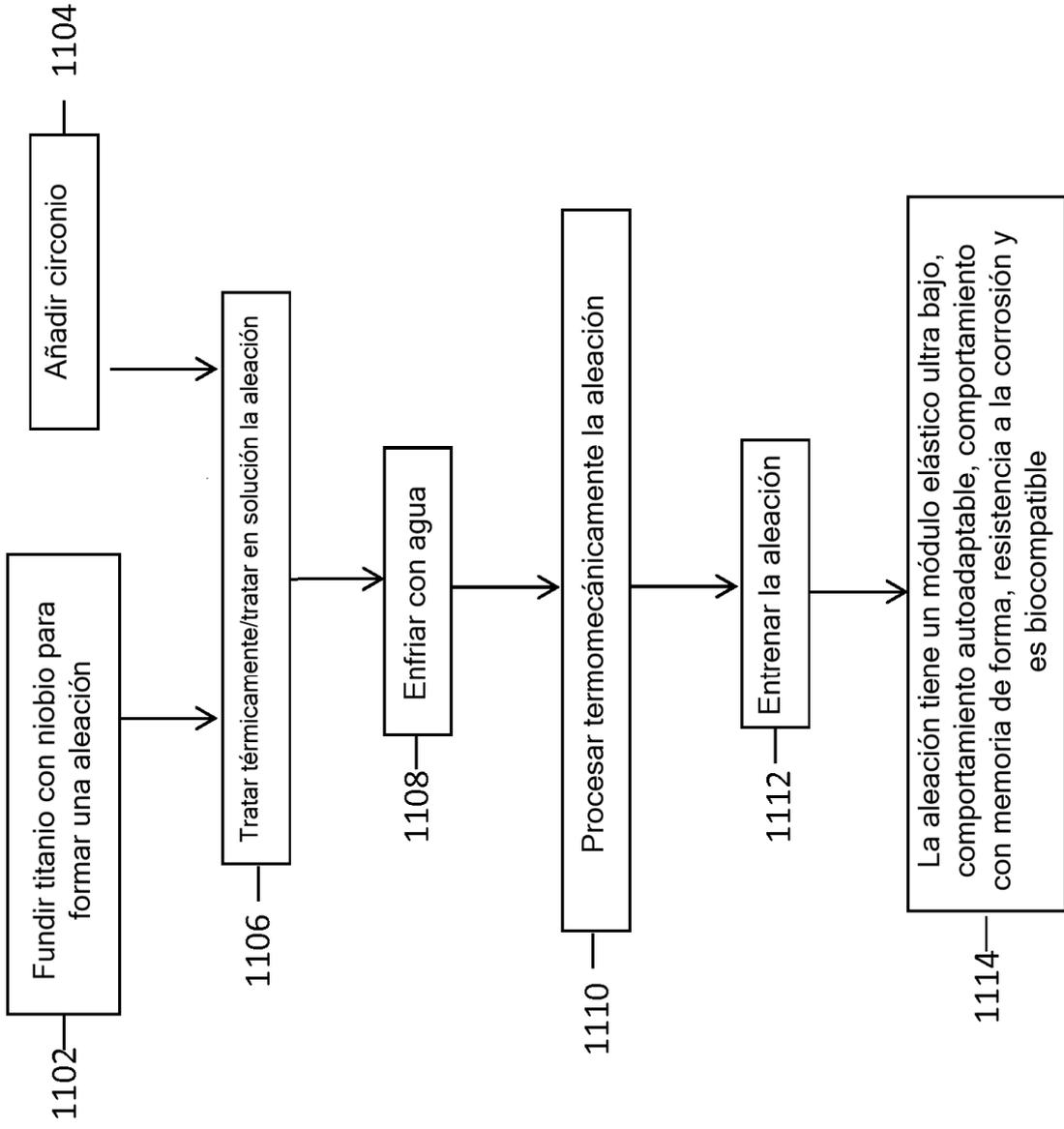


FIG. 11

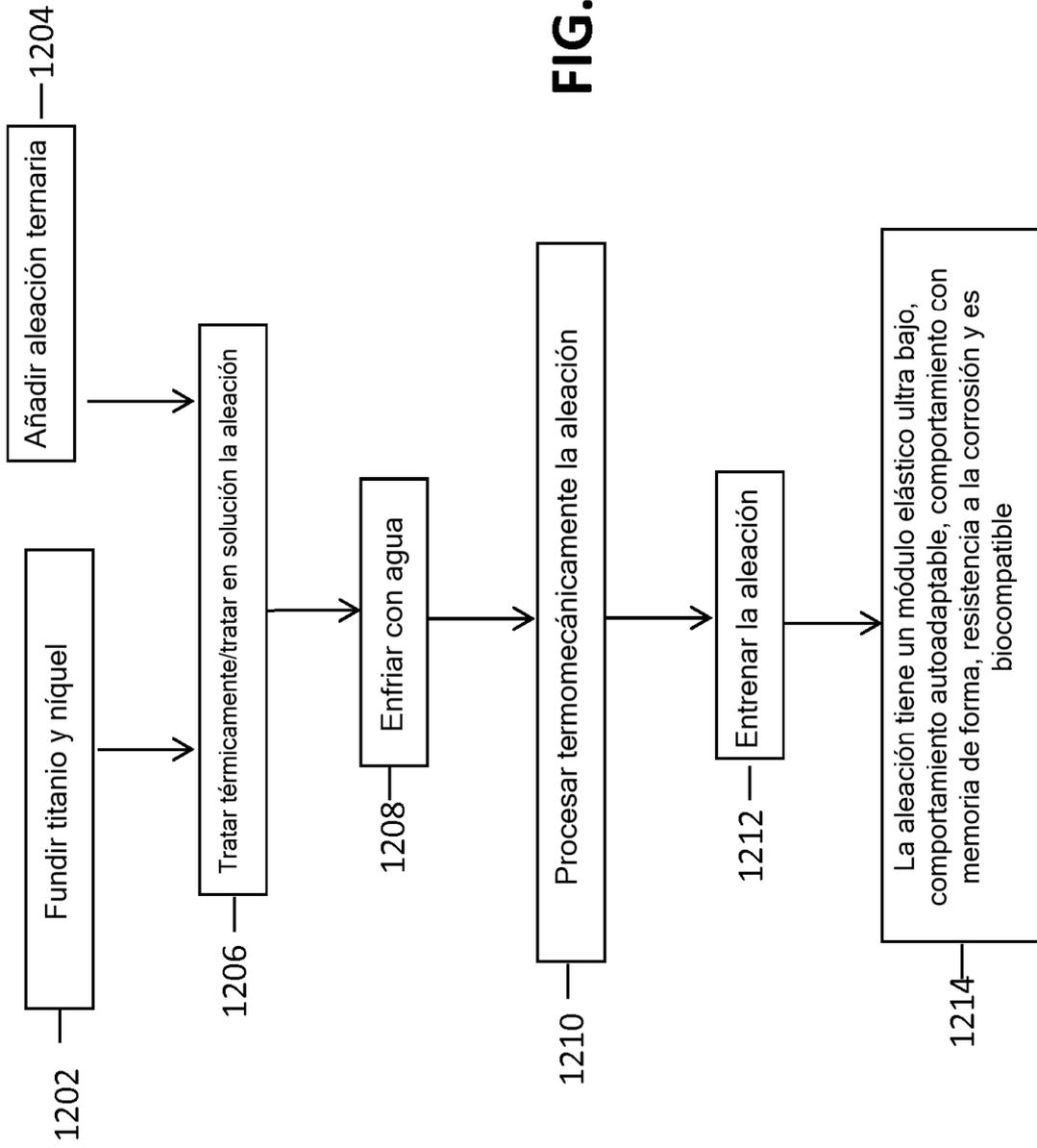


FIG. 12