

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 498**

51 Int. Cl.:

C22C 23/04 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2013 PCT/EP2013/063253**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14001321**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2013 E 13730613 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 2864515**

54 Título: **La invención se refiere a un implante hecho de una aleación de magnesio y a un método para la producción del mismo**

30 Prioridad:

26.06.2012 US 201261664224 P

26.06.2012 US 201261664274 P

26.06.2012 US 201261664229 P

01.02.2013 DE 102013201696

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2020

73 Titular/es:

BIOTRONIK AG (100.0%)

Ackerstrasse 6

8180 Bülach, CH

72 Inventor/es:

MUELLER, HEINZ;

UGGOWITZER, PETER y

LOEFFLER, JOERG

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 797 498 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

La invención se refiere a un implante hecho de una aleación de magnesio y a un método para la producción del mismo

Antecedentes técnicos y técnica anterior

- 5 Es sabido que las propiedades de las aleaciones de magnesio quedan determinadas significativamente por el tipo y la cantidad de los elementos de aleación y las impurezas y también por las condiciones de producción. Los efectos de los elementos de aleación y las impurezas en las propiedades de las aleaciones de magnesio se presentan en C. KAMMER, Magnesium-Taschenbuch (Manual del magnesio), págs. 156-161, Aluminium Verlag Düsseldorf, 2000, primera edición, y pretenden ilustrar la complejidad de la determinación de las propiedades de aleaciones de
- 10 magnesio binarias o ternarias para su uso como material para implantes.
- El elemento de aleación usado más frecuentemente para el magnesio es el aluminio, que da lugar a un aumento de la resistencia, como resultado del endurecimiento por solución sólida y endurecimiento por dispersión y la formación de grano fino, pero también a microporosidad. Además, el aluminio desplaza el límite de precipitación del hierro en la masa fundida hacia contenidos de hierro considerablemente inferiores para los cuales las partículas de hierro
- 15 precipitan o forman partículas intermetálicas con otros elementos.
- El calcio tiene un pronunciado efecto de refinamiento del grano y altera la colabilidad.
- Los elementos acompañantes no deseados en las aleaciones de magnesio son hierro, níquel, cobalto y cobre, los cuales, debido a su naturaleza electropositiva, causan un aumento considerable de la tendencia a la corrosión.
- 20 El manganeso se encuentra en todas las aleaciones de magnesio y fija hierro en forma de sedimentos de AlMnFe, de manera que se reduce la formación de elementos locales. Por otro lado, el manganeso no es capaz de fijar todo el hierro y, por tanto, siempre queda un resto de hierro y un resto de manganeso en la masa fundida.
- El silicio reduce la colabilidad y la viscosidad y, con un contenido creciente de Si, ha de esperarse un empeoramiento del comportamiento frente a la corrosión. El hierro, el manganeso y el silicio tienen una tendencia muy alta a formar una fase intermetálica.
- 25 Esta fase tiene un potencial electroquímico muy elevado y de este modo puede actuar como cátodo para controlar la corrosión de la matriz de la aleación.
- Como resultado del endurecimiento por solución sólida, el cinc produce una mejora de las propiedades mecánicas y el refinamiento del grano, pero también microporosidad, con tendencia a la formación de fisuras en caliente a partir de un contenido del 1,5 al 2 % en peso en aleaciones binarias de Mg/Zn y ternarias de Mg/Al/Zn.
- 30 Los aditivos de aleación a base de circonio aumentan la resistencia a la tracción sin reducir la extensión y conducen al refinamiento del grano, pero también alteran considerablemente la recristalización dinámica, lo que se manifiesta en un aumento de la temperatura de recristalización que, por consiguiente, requiere gran consumo de energía. Además, el circonio no puede añadirse a masas fundidas aluminosas y silíceas, porque se pierde el efecto de refinamiento del grano.
- 35 Las tierras raras tales como Lu, Er, Ho, Th, Sc e In muestran todas un comportamiento químico similar y forman sistemas eutécticos con solubilidad parcial en el lado rico en magnesio de los diagramas de la fase binaria, de tal modo que es posible el endurecimiento por precipitación.
- La adición de otros elementos de aleación, junto con las impurezas, conduce a la formación de diferentes fases intermetálicas en las aleaciones binarias de magnesio (MARTIENSSEN, WARLIMONT, Springer Handbook of
- 40 Condensed Matter y Materials Data, pág. 163, Springer Berlín Heidelberg Nueva York, 2005). Por ejemplo, la fase intermetálica de Mg₁₇Al₁₂ que se forma en los bordes de los granos es así quebradiza y limita la ductilidad. En comparación con la matriz de magnesio, esta fase intermetálica es más noble y puede formar elementos locales, con lo que el comportamiento frente a la corrosión empeora (NISANCIOGLU, K. y col., Corrosion mechanism of AZ91 magnesium alloy, Actas de la 47.^a Asociación Mundial del Magnesio, Londres: Instituto de Materiales, 41-45).
- 45 Además de estos factores de influencia, las propiedades de las aleaciones de magnesio también dependen significativamente de las condiciones de producción metalúrgica. En los métodos de fundición convencionales se introducen inevitablemente impurezas cuando se alean conjuntamente los elementos de aleación. Por consiguiente, la técnica anterior (documento US 5.055.254 A) predefine límites de tolerancia para las impurezas en las aleaciones de magnesio y especifica límites de tolerancia del 0,0015 al 0,0024 % de Fe, el 0,0010 % de Ni, del 0,0010 al
- 50 0,0024 % de Cu y no menos del 0,15 al 0,5 % de Mn, por ejemplo, para una aleación de magnesio/aluminio/cinc con aproximadamente del 8 al 9,5 % de Al y del 0,45 al 0,9 % de Zn.
- Los límites de tolerancia para impurezas en el magnesio y las aleaciones del mismo se especifican en % en HILLIS, MERECER, MURRAY: "Compositional Requirements for Quality Performance with High Purity" Actas de la 55.^a reunión de la IMA, Coronado, págs. 74-81 y SONG, G., ATRENS, A., "Corrosion of non-Ferrous Alloys, III. Magnesium-Alloys, págs. 131-171 en SCHÜTZE, M. "Corrosion and Degradation" Wiley-VCH, Weinheim 2000, así
- 55 como las condiciones de producción como sigue:

Aleación	Producción	Estado	Fe	Fe/Mn	Ni	Cu
Mg puro	no especificada		0,017		0,005	0,01
AZ91	fundición a presión	F		0,032	0,005	0,040
	fundición a alta presión			0,032	0,005	0,040
	fundición a baja presión			0,032	0,001	0,040
		T4		0,035	0,001	0,010
		T6		0,046	0,001	0,040
	fundición a presión por gravedad	F		0,032	0,001	0,040
AM60	fundición a presión	F		0,021	0,003	0,010
AM50	fundición a presión	F		0,015	0,003	0,010
AS41	fundición a presión	F		0,010	0,004	0,020
AE42	fundición a presión	F		0,020	0,020	0,100

Se ha observado que estas especificaciones de tolerancia no son suficientes para excluir de manera fiable la formación de fases intermetálicas promotoras de la corrosión, las cuales muestran un potencial electroquímico más noble que la matriz de magnesio.

- 5 Los implantes biodegradables presuponen una función de soporte de carga y, por consiguiente, resistencia, junto con suficiente capacidad de extensión, durante el tiempo de soporte fisiológicamente necesario. Sin embargo, precisamente a este respecto, los materiales de magnesio conocidos se alejan de las propiedades alcanzadas por los implantes permanentes, por ejemplo, de titanio, aleaciones de CoCr y aleaciones de titanio. La resistencia R_m para implantes permanentes es de aproximadamente 500 MPa a >1.000 MPa, mientras que, en contraste, la de los
- 10 materiales de magnesio hasta ahora era <275 MPa y en la mayoría de los casos <250 MPa.

Otra desventaja de muchos materiales comerciales de magnesio reside en el hecho de que solo muestran una pequeña diferencia entre la resistencia R_m y el límite elástico convencional R_p . En el caso de los implantes deformables plásticamente, por ejemplo, stents cardiovasculares, esto significa que una vez que el material empieza a deformarse, ya no se opone ninguna resistencia a la deformación y las regiones que ya se han deformado

15 plásticamente se siguen deformando sin mayor aumento de la carga, lo que puede causar el sobreestiramiento de partes del componente y puede producirse una fractura.

Muchos materiales de magnesio, tales como las aleaciones del grupo AZ, también demuestran una asimetría mecánica considerablemente pronunciada, que se manifiesta en un contraste de las propiedades mecánicas, especialmente del límite elástico convencional R_p bajo carga de tracción o de compresión. Las asimetrías de este

20 tipo se crean, por ejemplo, durante procesos de moldeo tales como extrusión, laminado o embutición, para la producción de productos semiacabados adecuados. Si la diferencia entre el límite elástico convencional R_p bajo carga de tracción y el límite elástico convencional R_p bajo carga de compresión es demasiado grande, puede resultar, en el caso de un componente que posteriormente sufrirá una deformación multiaxial, tal como un stent cardiovascular, en una deformación heterogénea, con el resultado de su fisuración y fractura.

En general, debido al bajo número de sistemas de deslizamiento cristalográfico, las aleaciones de magnesio pueden formar también texturas durante los procesos de moldeo tales como extrusión, laminado o embutición para la

25 producción de productos semiacabados adecuados, como resultado de la orientación los granos durante el proceso de moldeo. Más específicamente, esto significa que el producto semiacabado tiene propiedades diferentes en diferentes direcciones espaciales. Por ejemplo, después del proceso de moldeo hay alta deformabilidad o

30 alargamiento de rotura en una dirección espacial y reducida deformabilidad o alargamiento de rotura en otra dirección espacial. La formación de tales texturas también debería evitarse, porque en el caso de un stent, este se somete a una gran deformación plástica y un reducido alargamiento de rotura aumenta el riesgo de rotura del implante. Un método para evitar sustancialmente tales texturas durante el moldeo es ajustar el grano más fino posible antes del proceso de moldeo. A temperatura ambiente, los materiales de magnesio solo tienen baja

35 capacidad de deformación, caracterizada por un deslizamiento en el plano de base, debido a su estructura de red hexagonal. Si el material tiene adicionalmente una microestructura gruesa, es decir, un grano grueso, en caso de una deformación posterior se produce forzosamente la denominada maclación, en la que tiene lugar una fuerza de cizallamiento, la cual transfiere una región del cristal a una posición axialmente simétrica con respecto a la posición inicial.

Los bordes de grano gemelos así producidos constituyen puntos débiles en el material, en los cuales, específicamente en el caso de una deformación plástica, arranca el inicio de la fisuración que en último término conduce a la destrucción del componente.

5 Si los materiales para implantes tienen un grano suficientemente fino, el riesgo de rotura de tal implante se reduce considerablemente. Por consiguiente, los materiales para implantes deben tener el grano más fino posible para prevenir fuerzas de cizallamiento de este tipo no deseadas.

10 Todos los materiales de magnesio comerciales disponibles para implantes están sometidos a un gran ataque corrosivo en los medios fisiológicos. La técnica anterior se esfuerza en confinar la tendencia a la corrosión proporcionando a los implantes un recubrimiento anticorrosión, por ejemplo, a base de sustancias poliméricas (documentos EP 2085100 A2, EP 2384725 A1), una solución de conversión acuosa o alcohólica (documento DE 102006060501 A1) o un óxido (documentos DE 102010027532 A1, EP 0295397 A1).

15 El uso de capas de pasivación poliméricas es muy controvertido, ya que prácticamente todos los polímeros correspondientes causan también a veces altos niveles de inflamación en el tejido. Las estructuras delgadas sin medidas protectoras de este tipo no alcanzan los tiempos de soporte requeridos. La corrosión de implantes traumatológicos de paredes delgadas viene a menudo acompañada de una pérdida excesivamente rápida de la resistencia, lo que se agrava por la formación de una cantidad excesiva de hidrógeno por unidad de tiempo. El resultado son inclusiones de gas no deseadas en los huesos y el tejido.

En el caso de implantes traumatológicos con secciones transversales relativamente grandes, es necesario controlar selectivamente el problema del hidrógeno y la tasa de corrosión del implante por medio de su estructura.

20 Específicamente, en el caso de implantes biodegradables, se desea la máxima compatibilidad corporal de los elementos, ya que, durante su degradación, todos los elementos químicos contenidos son absorbidos por el cuerpo. Aquí deberán evitarse en cualquier caso elementos de gran toxicidad tales como Be, Cd, Pb, Cr y similares.

25 Las aleaciones de magnesio degradables son particularmente adecuadas para la producción de implantes que se han usado en una amplia gama de realizaciones en la ingeniería médica moderna. Por ejemplo, los implantes se usan para el soporte de vasos sanguíneos, órganos huecos y sistemas venosos (implantes endovasculares tales como stents) y para la sujeción y fijación temporal de implantes de tejidos y trasplantes de tejidos, pero también con fines ortopédicos, tales como clavos, placas o tornillos. Una forma de implante usada de manera particularmente frecuente es el stent.

30 En particular, la implantación de stents ha quedado establecida como una de las medidas terapéuticas más eficaces para el tratamiento de enfermedades vasculares. Los stents se usan para realizar una función de soporte en los órganos huecos de un paciente. Para este fin, los stents de diseño convencional tienen una estructura de soporte afiligranada formada por una armadura metálica, que se proporciona inicialmente en forma comprimida para su inserción en el cuerpo y que se expande en el sitio de la aplicación. Una de las principales áreas de aplicación de tales stents es ensanchar y mantener abiertas de manera permanente o temporal constricciones vasculares, particularmente constricciones (estenosis) de los vasos sanguíneos coronarios. Además, se conocen stents para aneurismas, por ejemplo, que se usan fundamentalmente para cerrar el aneurisma. La función de soporte se proporciona adicionalmente.

35 El implante, en particular el stent, tiene un cuerpo principal hecho de un material para implantes. Un material para implantes es un material no vivo que se emplea para aplicaciones en el campo de la medicina e interacciona con sistemas biológicos. Las condiciones previas básicas para el uso de un material como material para implantes que entra en contacto con el entorno corporal cuando se usa del modo previsto, es su compatibilidad con el cuerpo (biocompatibilidad). Se entiende que la biocompatibilidad significa la capacidad de un material para inducir una reacción apropiada de los tejidos en una aplicación específica. Esto incluye una adaptación de las propiedades químicas, físicas, biológicas y de morfología superficial de un implante al tejido del receptor, con el objetivo de una interacción clínicamente deseada. La biocompatibilidad del material para implantes también depende de la progresión en el tiempo de la respuesta del biosistema en el que dicho material se ha implantado. Por ejemplo, pueden producirse irritaciones e inflamaciones relativamente a corto plazo, que pueden conducir a cambios en los tejidos. Por tanto, los sistemas biológicos reaccionan de modos diferentes según las propiedades del material para implantes. Los materiales para implantes pueden dividirse en materiales bioactivos, bioinertes y degradables/reabsorbibles, según la respuesta del biosistema.

40 Los materiales para implantes comprenden polímeros, materiales metálicos y materiales cerámicos (por ejemplo, como recubrimientos). Los metales y aleaciones metálicas biocompatibles para implantes permanentes incluyen, por ejemplo, aceros inoxidables (tales como 316L), aleaciones a base de cobalto (tales como aleaciones de fundición de CoCrMo, aleaciones de forja de CoCrMo, aleaciones de forja de CoCrW_{Ni} y aleaciones de forja de CoCrNiMo), titanio puro y aleaciones de titanio (por ejemplo, titanio cp, TiAl₆V₄ o TiAl₆Nb₇) y aleaciones de oro. En el campo de los stents biocorrosibles, se recomienda el uso de magnesio o hierro puro, así como aleaciones maestras biocorrosibles de los elementos magnesio, hierro, cinc, molibdeno y tungsteno.

45 El uso de aleaciones biocorrosibles de magnesio para implantes temporales con estructuras afiligranadas se ve dificultado en particular por el hecho de que el implante se degrada muy rápidamente *in vivo*. Se discuten diferentes estrategias para reducir la tasa de corrosión, es decir, la velocidad de degradación. Por un lado, se ha intentado

ralentizar la degradación por parte del material para implantes desarrollando aleaciones apropiadas. Por otro lado, los recubrimientos contribuyen a inhibir temporalmente la degradación. Aunque las estrategias previas eran muy prometedoras, todavía no ha sido posible producir producto obtenible comercialmente. Más bien, a pesar de los esfuerzos realizados hasta el momento, sigue existiendo la necesidad de soluciones que permitan reducir al menos temporalmente la corrosión *in vivo*, con optimización simultánea de las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio.

El documento DE 1483204 describe una aleación de magnesio que comprende calcio y cinc. También se describe un método de laminado de una aleación de este tipo para obtener una lámina.

El documento US 5698158 describe materiales de gran pureza, particularmente materiales metálicos tales como magnesio y materiales de volatilidad similarmente alta, producidos por un método de destilación al vacío y un aparato para aumentar la pureza aproximadamente 500 veces en una sola etapa. Por ejemplo, la pureza del magnesio, con exclusión del contenido de cinc, se incrementa desde el 99,95 % hasta más del 99,9999 %.

Con esta técnica anterior, los objetivos de la invención son proporcionar un implante hecho de una aleación de magnesio biodegradable y un método para su producción que hagan posible mantener la matriz de magnesio del implante en un estado electroquímicamente estable durante el tiempo de soporte necesario, con grano fino y gran resistencia a la corrosión sin capas protectoras y utilizar la formación de fases intermetálicas que son electroquímicamente menos nobles que la matriz de magnesio, con la mejora simultánea de las propiedades mecánicas, tales como el aumento de la resistencia y el límite elástico convencional, así como la reducción de la asimetría mecánica, para ajustar la tasa de degradación de los implantes.

Este objetivo se consigue mediante una aleación de magnesio con las características de la reivindicación 1 y un método con las características de la reivindicación 12.

Las características especificadas en las reivindicaciones subordinadas hacen posibles desarrollos ventajosos de la aleación de magnesio usada para el implante según la invención y del método según la invención para la producción de dicha aleación de magnesio.

La solución según la invención se basa en la necesidad de asegurar resistencia a la corrosión y resistencia a la tenso corrosión y vibro corrosión de la matriz de magnesio del implante durante el periodo de soporte, de tal manera que el implante sea capaz de resistir un esfuerzo multiaxial continuo sin fracturas ni fisuras y simultáneamente de usar la matriz de magnesio como depósito para la descomposición iniciada por los líquidos fisiológicos.

Esto se consigue cuando la aleación de magnesio comprende: del 0,1 al 1,6 % en peso de Zn y del 0,001 al 0,5 % en peso de Ca, estando el resto formado por magnesio con un contenido de impurezas, que favorecen diferencias del potencial electroquímico y/o promueven la formación de fases intermetálicas, en una cantidad total no superior al 0,005 % en peso de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu, Al, Zr y P, en donde la aleación contiene elementos seleccionados del grupo de las tierras raras con los números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103 en una cantidad total no superior al 0,002 % en peso.

La aleación de magnesio según la invención tiene una resistencia a la corrosión extraordinariamente alta, la cual se consigue como resultado de una reducción extraordinaria de la fracción de las impurezas y la combinación de las mismas en la matriz de magnesio, a la vez que añadiendo elementos endurecibles por precipitación y endurecibles por solución sólida, en que dicha aleación, después de un tratamiento termomecánico, tiene tales diferencias de potencial entre la matriz y las fases precipitadas que dichas fases precipitadas no aceleran la corrosión de la matriz en los medios fisiológicos o ralentizan dicha corrosión.

El solicitante encontró sorprendentemente los dos aspectos siguientes:

En primer lugar, la aleación contiene una fase intermetálica de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y/o Mg_2Ca en una fracción volumétrica de aproximadamente el 0 al 2,0 % y la fase de MgZn se evita si el contenido de Zn es del 0,1 al 1,6 % en peso y el contenido de Ca es del 0,001 al 0,5 % en peso y de manera particularmente preferible al menos del 0,1 al 0,45 % en peso.

En segundo lugar, en comparación con las matrices de las aleaciones convencionales, se forman principalmente fases intermetálicas de Mg_2Ca y $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, en particular en cada caso en una fracción volumétrica de como máximo el 2 %, si la matriz de la aleación contiene una relación entre el contenido de Zn y el contenido de Ca no superior a 3 y preferiblemente no superior a 1.

La matriz de la aleación tiene un potencial de electrodo positivo creciente con respecto a la fase intermetálica de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y con respecto a la fase intermetálica de Mg_2Ca , lo que significa que la fase intermetálica de Mg_2Ca es menos noble en relación con la fase intermetálica de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y ambas fases intermetálicas son simultáneamente menos nobles con respecto a la matriz de la aleación. Por consiguiente, las dos fases de Mg_2Ca $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ son al menos tan nobles como la fase de la matriz o son menos nobles que la fase de la matriz según en tema de la presente solicitud de patente. La precipitación de las dos fases intermetálicas en la medida deseada se consigue como resultado de un tratamiento térmico antes, durante y después del proceso de moldeo en un régimen definido por la temperatura y el periodo de mantenimiento, con lo que puede ajustarse la tasa de degradación de la matriz de la aleación. Como resultado de este régimen, la precipitación de la fase intermetálica de MgZn también puede evitarse prácticamente por completo. Por consiguiente, la última fase mencionada ha de evitarse según el tema de la

- 5 presente solicitud de patente, ya que tiene un potencial más positivo que la matriz de la aleación, es decir, es mucho más noble que la matriz de la aleación, lo que quiere decir que actúa a modo de cátodo. Ello conduce de manera no deseada a que tenga lugar la reacción anódica, es decir, la disolución corrosiva de un componente del material, en la matriz del material, lo que lleva a la destrucción de la cohesión de la matriz y, por tanto, a la destrucción del componente. Por consiguiente, esta destrucción también avanza continuamente, porque las partículas que son más nobles quedan continuamente expuestas por la corrosión de la matriz y el ataque corrosivo nunca se ralentiza, sino que se acelera generalmente más como resultado del agrandamiento del área catódica.
- 10 En el caso de la precipitación de partículas que son menos nobles que la matriz, es decir, que tienen un potencial electroquímico más negativo que la matriz, no es la matriz del material la que se disuelve corrosivamente, sino las propias partículas. A su vez, esta disolución de las partículas deja atrás una superficie sustancialmente homogénea desde el punto de vista electroquímico del material de la matriz, el cual, debido a esta falta de heterogeneidades electroquímicas, presenta ya una tendencia a la corrosión mucho menor y, específicamente debido también al uso de materiales de alta pureza, tiene ya de por sí gran resistencia a la corrosión.
- 15 Otro resultado sorprendente es que, a pesar de la ausencia de Zr o de contenidos de Zr muy inferiores a los especificados en la técnica anterior, puede conseguirse un efecto de refinamiento del grano que se atribuye a las fases intermetálicas de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y/o Mg_2Ca que bloquean el movimiento de los bordes de los granos, delimitan el tamaño del grano durante la recristalización y de este modo impiden un crecimiento indeseable del grano, mientras simultáneamente aumentan los valores del límite elástico convencional y la resistencia.
- 20 Por consiguiente, una reducción del contenido de Zr es también particularmente deseable porque el Zr suprime la recristalización dinámica de las aleaciones de magnesio. Como resultado, a las aleaciones que contienen Zr ha de suministrárseles mucha más energía durante o después de los procesos de moldeo que a las aleaciones sin Zr, con el fin de alcanzar una recristalización completa. A su vez, un mayor suministro de energía significa mayores temperaturas de moldeo y mayor riesgo de crecimiento incontrolado del grano durante el tratamiento térmico. Esto se evita en el caso de las aleaciones de Mg/Zn/Ca sin Zr descritas en este documento.
- 25 Dentro del contexto de las propiedades mecánicas descritas anteriormente, un contenido de Zr no superior al 0,0003 % en peso, preferiblemente no superior al 0,0001 % en peso es por tanto ventajoso para la aleación de magnesio según la invención.
- 30 Los límites de tolerancia conocidos previamente para las impurezas no tienen en cuenta el hecho de que las aleaciones de magnesio forjado se someten en muchos casos a un tratamiento termomecánico, en particular a un proceso de recocido relativamente prolongado, como resultado del cual se producen estructuras próximas al equilibrio. En este caso, los elementos metálicos se interconectan por difusión y forman lo que se conoce como fases intermetálicas que tienen un potencial electroquímico diferente, en particular un potencial muy superior al de la matriz de magnesio, con lo que estas fases actúan como cátodos y pueden activar procesos de corrosión galvánica.
- 35 El solicitante ha encontrado que, si se observan los límites de tolerancia siguientes para las impurezas individuales, ya no ha de esperarse fiablemente la formación de fases intermetálicas de este tipo:
- Fe \leq 0,0005 % en peso,
 - Si \leq 0,0005 % en peso,
 - Mn \leq 0,0005 % en peso,
 - Co \leq 0,0002 % en peso, preferiblemente \leq 0,0001 % en peso,
 - 40 Ni \leq 0,0002 % en peso, preferiblemente \leq 0,0001 % en peso,
 - Cu \leq 0,0002 % en peso,
 - Al \leq 0,0001 % en peso,
 - Zr \leq 0,0003 % en peso, preferiblemente \leq 0,0001,
 - P \leq 0,0001 % en peso, preferiblemente \leq 0,00005 %.
- 45 Con una combinación de las impurezas, la formación de las fases intermetálicas más nobles que la matriz de la aleación se detiene si la suma de las impurezas individuales de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al no es superior al 0,004 % en peso, preferiblemente no superior al 0,0032 % en peso, aún más preferiblemente no superior al 0,002% en peso y de manera particularmente preferible no superior al 0,001 % en peso, el contenido de Al no es superior al 0,001 % en peso y el contenido de Zr no es superior al 0,0003 % en peso, preferiblemente no superior a 0,0001 % en peso.
- 50 Los mecanismos activos por los que las impurezas mencionadas anteriormente alteran la resistencia a la corrosión del material son distintos.
- Si en la aleación se forman pequeñas partículas de Fe como resultado de un contenido de Fe excesivamente alto, estas partículas actúan como cátodos para el ataque corrosivo; lo mismo se aplica a Ni y Cu.
- 55 Además, Fe y Ni con Zr en particular, pero asimismo Fe, Ni y Cu con Zr pueden precipitar también como partículas intermetálicas en la masa fundida; estas actúan también como cátodos muy eficaces para la corrosión de la matriz.

Partículas intermetálicas con una gran diferencia de potencial en comparación con la matriz y una tendencia de formación muy elevada son las fases formadas por Fe y Si y también por Fe, Mn y Si, que es por lo que las contaminaciones con estos elementos también deben mantenerse lo menores posible.

5 El contenido de P deberá reducirse tanto como sea posible, ya que, incluso con cantidades mínimas, se forman fosfuros de Mg que alteran considerablemente las propiedades mecánicas de la estructura.

Por consiguiente, estas concentraciones reducidas aseguran que la matriz de magnesio ya no contenga ninguna fase intermetálica que tenga un potencial electroquímico más positivo que la matriz.

10 En la aleación de magnesio según la invención, la contribución de los elementos individuales del grupo de las tierras raras y escandio (números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103) a la cantidad total no es superior al 0,001 % en peso, preferiblemente no superior al 0,0003 % en peso y de manera particularmente preferible no superior al 0,0001 %.

Estos aditivos hacen posible aumentar la resistencia de la matriz de magnesio y elevar el potencial electroquímico de la matriz, con lo que se establece un efecto reductor de la corrosión, en particular con respecto a los medios fisiológicos.

15 Las precipitaciones tienen un tamaño no superior a 2,0 μm , preferiblemente no superior a 1,0 μm , de manera particularmente preferible no superior a 200 nm, y están distribuidas de forma dispersa en los bordes de los granos o en el interior de los granos.

20 Para aplicaciones en las que los materiales se someten a deformación plástica y en las que es deseable gran ductilidad y posiblemente también una baja relación de elasticidad (baja relación de elasticidad = límite de elasticidad/resistencia a la tracción), es decir, gran endurecimiento, se prefiere particularmente un tamaño de los precipitados de entre 100 nm y 1 μm , preferiblemente entre 200 nm y 1 μm . Por ejemplo, esto se aplica a los implantes vasculares, en particular stents.

25 Para aplicaciones en las que los materiales no se someten a deformación plástica o solo una deformación plástica muy reducida, el tamaño de los precipitados es preferiblemente no superior a 200 nm. Este es el caso, por ejemplo, de los implantes ortopédicos tales como tornillos para implantes de osteosíntesis. De manera particularmente preferible, los precipitados pueden tener un tamaño por debajo del intervalo preferido mencionado anteriormente, no superior a 50 nm y de manera aún más preferible no superior a 20 nm.

30 Aquí, los precipitados están distribuidos de forma dispersa en los bordes de los granos y en el interior de los granos, con lo que se dificulta el movimiento de los bordes de los granos en el caso de un tratamiento térmico o termomecánico, se impiden desplazamientos en el caso de una deformación y se aumenta la resistencia de la aleación de magnesio.

La aleación de magnesio según la invención alcanza una resistencia >275 MPa y preferiblemente >300 MPa, un límite de elasticidad >200 MPa y preferiblemente >225 MPa y una relación de elasticidad <0,8 y preferiblemente <0,75, en donde la diferencia entre la resistencia y el límite de elasticidad es >50 MPa y preferiblemente >100 MPa y la asimetría mecánica es <1,25.

35 Estas propiedades mecánicas significativamente mejoradas de las nuevas aleaciones de magnesio aseguran que los implantes, por ejemplo, stents cardiovasculares, resistan la carga multiaxial continua en el estado implantado durante todo el período de soporte, a pesar del comienzo de la degradación de la matriz de magnesio como resultado de la corrosión.

40 Para minimizar la asimetría mecánica, es particularmente importante que la aleación de magnesio tenga una microestructura particularmente fina, con un tamaño de grano no superior a 5,0 μm , preferiblemente no superior a 3,0 μm , y de manera particularmente preferible no superior a 1,0 μm , sin considerables diferencias de potencial electroquímico, en comparación con las fases de la matriz.

45 El objetivo de la invención se alcanza además mediante un método para producir un implante que comprende una aleación de magnesio con propiedades mecánicas y electroquímicas mejoradas. El método comprende las etapas siguientes:

a) producir un magnesio de gran pureza mediante destilación al vacío;

50 b) producir una barra redonda colada de la aleación mediante síntesis del magnesio según la etapa a) con Zn y Ca de gran pureza en una composición del 0,1 al 1,6 % en peso de Zn y del 0,001 al 0,5 % en peso de Ca, estando el resto formado por magnesio con un contenido de impurezas, que favorecen diferencias del potencial electroquímico y/o promueven la formación de fases intermetálicas, en una cantidad total no superior al 0,005 % en peso de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu, Al, Zr y P, en donde la aleación contiene elementos seleccionados del grupo de las tierras raras con los números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103 en una cantidad total no superior al 0,002 % en peso; en donde la relación entre Zn y Ca no es superior a 3; en donde el contenido de Zr no es superior al 0,0003 % en peso;

55 c) homogeneizar la aleación al menos una vez y, en ello, conseguir la disolución completa de los constituyentes de la aleación mediante recocido en una o más etapas a una temperatura o más

temperaturas sucesivamente crecientes entre 300 °C y 450 °C, con un periodo de mantenimiento de 0,5 h a 40 h en cada caso;

d) envejecer opcionalmente la aleación homogeneizada entre 100 y 450 °C durante 0,5 h a 20 h;

5 e) moldear la aleación homogeneizada al menos una vez de forma sencilla en un intervalo de temperaturas entre 150 °C y 375 °C;

f) envejecer opcionalmente la aleación homogeneizada entre 100 y 450 °C durante 0,5 h a 20 h;

g) llevar a cabo selectivamente un tratamiento térmico de la aleación moldeada en el intervalo de temperaturas entre 100 °C y 325 °C con un periodo de mantenimiento de 1 min a 10 h, preferiblemente de 1 min a 6 h, aún más preferiblemente de 1 min a 3 h.

10 La red de la matriz presenta una relación entre Zn y Ca no superior a 3 y una fracción volumétrica de como máximo el 2 % de la fase intermetálica y de las fases separables de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y Mg_2Ca . Los potenciales electroquímicos de las dos fases difieren considerablemente, en donde la fase de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ tiene generalmente un potencial de electrodo más positivo que la fase de Mg_2Ca . Además, el potencial electroquímico de la fase de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ es casi igual al de la fase de la matriz, porque en sistemas de aleación en los que solo precipita la fase de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ en la fase de la matriz, no tiene lugar un ataque corrosivo visible. Las fases de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y Mg_2Ca pueden hacerse precipitar en la medida deseada antes, durante y/o después del proceso de moldeo en la etapa e), en particular alternativa o adicionalmente durante el proceso de envejecimiento, en un régimen preseleccionado de temperatura y periodo de mantenimiento, con lo que puede ajustarse la tasa de degradación de la matriz de la aleación. Como resultado de este régimen, la precipitación de la fase intermetálica de MgZn puede evitarse también prácticamente por completo.

Este régimen se determina en particular en su valor mínimo de T mediante la fórmula:

$$T > (40 \times (\% \text{Zn}) + 50) \text{ (en } ^\circ\text{C)}$$

La fórmula mencionada anteriormente se usa para calcular el valor límite superior determinado por el contenido de Zn de la aleación, en donde sin embargo se aplican las siguientes condiciones límite:

25 - para el valor límite superior de la temperatura de envejecimiento en las etapas d) y/o f) del método, se cumple para T: $100 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T \leq 450 \text{ } ^\circ\text{C}$, preferiblemente T: $100 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T \leq 350 \text{ } ^\circ\text{C}$, aún más preferiblemente $100 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T \leq 275 \text{ } ^\circ\text{C}$;

- en el caso de la temperatura máxima durante la al menos una etapa de moldeo en la etapa e) del método, se cumple para T: $150 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T \leq 375 \text{ } ^\circ\text{C}$;

30 - en el caso de la etapa de tratamiento térmico mencionada anteriormente en la etapa g) del método, se cumple para T: $100 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T \leq 325 \text{ } ^\circ\text{C}$.

35 Específicamente para la producción de matrices de aleación con bajo contenido de Zn, debe prestarse atención para, en contraste con la fórmula especificada, asegurar que se observan las temperaturas mínimas mencionadas anteriormente, dado que, si no se cumplen dichas temperaturas, los necesarios procesos de difusión no pueden tener lugar en tiempos realistas desde el punto de vista comercial o, en el caso de la etapa e) del método, pueden establecerse temperaturas de moldeo impracticablemente bajas.

El límite superior de la temperatura T en las etapas d) y/o f) del método asegura que antes de la etapa de moldeo haya un número suficiente de partículas pequeñas finamente distribuidas que no crecen demasiado como resultado de una coagulación.

40 El límite superior de la temperatura T en la etapa e) del método asegura que se observe un espaciamiento suficiente de las temperaturas a las que el material se funde. Además, en este caso también debe monitorizarse la cantidad de calor producida durante el proceso de moldeo e igualmente la proporcionada al material.

45 A su vez, el límite superior de la temperatura T en la etapa g) del método asegura que se obtenga una fracción volumétrica de partículas suficiente y, como resultado de las altas temperaturas, que se disuelva una fracción no demasiado elevada de los elementos de aleación. Además, como resultado de esta limitación de la temperatura T, ha de asegurarse que la fracción volumétrica de las partículas producidas sea suficientemente baja para causar un aumento efectivo de la resistencia.

50 Las fases intermetálicas de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y Mg_2Ca , además de su efecto anticorrosión, tienen también el sorprendente efecto de un refinamiento del grano, producido por el proceso de moldeo, que conduce a un aumento significativo de la resistencia y el límite elástico convencional. De este modo, es posible prescindir de las partículas de Zr o de partículas que contengan Zr como elemento de aleación y reducir las temperaturas de recristalización.

La destilación al vacío es preferiblemente capaz de producir un material de partida para una aleación de magnesio/cinc/calcio de gran pureza, con los valores límite estipulados.

La cantidad total de impurezas y el contenido de los elementos aditivos que activan el endurecimiento por precipitación y el endurecimiento por solución sólida y también aumentan el potencial de la matriz pueden ajustarse selectivamente y se presentan a continuación en % en peso:

a) para las impurezas individuales:

5 Fe $\leq 0,0005$; Si $\leq 0,0005$; Mn $\leq 0,0005$; Co $\leq 0,0002$, preferiblemente $\leq 0,0001$ % en peso; Ni $\leq 0,0002$, preferiblemente $\leq 0,0001$; Cu $\leq 0,0002$; Al $\leq 0,001$; Zr $\leq 0,0003$, en particular preferiblemente $\leq 0,0001$; P $\leq 0,0001$, en particular preferiblemente $\leq 0,00005$;

b) para la combinación de impurezas individuales en total:

10 Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al en una cantidad no superior al 0,004 %, preferiblemente no superior al 0,0032 % en peso, aún más preferiblemente no superior al 0,002 % en peso y de manera particularmente preferible del 0,001, el contenido de Al no superior al 0,001 y el contenido de Zr preferiblemente no superior al 0,0003, en particular preferiblemente no superior al 0,0001;

c) para los elementos aditivos:

15 tierras raras en una cantidad total no superior al 0,001 y los elementos aditivos individuales en cada caso en una cantidad no superior al 0,0003, preferiblemente el 0,0001.

Es particularmente ventajoso que el método según la invención solo requiera un pequeño número de etapas de moldeo. Por tanto, pueden emplearse preferiblemente extrusión, extrusión en canal angular constante y/o también forjado múltiple, que aseguran la obtención de un grano fino fundamentalmente homogéneo de tamaño no superior a 5,0 μm , preferiblemente no superior a 3,0 μm y de manera particularmente preferible no superior a 1,0 μm .

20 Como resultado del tratamiento térmico se forman precipitados de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y/ Mg_2Ca , cuyo tamaño puede ser de hasta algunos μm . Sin embargo, como resultado de condiciones de proceso adecuadas durante el proceso de producción por medio de fundición y moldeo, es posible obtener partículas intermetálicas con un tamaño no superior a 2,0 μm y preferiblemente no superior a 1,0 μm , de manera particularmente preferible no superior a 200 nm.

25 Los precipitados en la estructura de grano fino están distribuidos de forma dispersa en los límites de los granos y en el interior de los granos, con lo que la resistencia de la aleación alcanza valores >275 MPa y preferiblemente >300 MPa, que son muy superiores a los de la técnica anterior.

Los precipitados de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y/ Mg_2Ca están presentes dentro de esta estructura de grano fino en un tamaño no superior a 2,0 μm , preferiblemente no superior a 1,0 μm .

30 Un tamaño de los precipitados entre 100 nm y 1,0 μm , preferiblemente entre 200 nm y 1,0 μm se prefiere particularmente para aplicaciones en las que los materiales se someten a deformación plástica y en las que se desea gran ductilidad y posiblemente también una baja relación de elasticidad (baja relación de elasticidad = límite de elasticidad/resistencia a la tracción), es decir, gran endurecimiento. Por ejemplo, esto se aplica a los implantes vasculares, en particular stents.

35 Preferiblemente, para aplicaciones en las que los materiales no se someten a deformación plástica o solo una deformación plástica muy reducida, el tamaño de los precipitados no es superior a 200 nm. Este es el caso, por ejemplo, de los implantes ortopédicos tales como tornillos para implantes de osteosíntesis. De manera particularmente preferible, los implantes pueden tener un tamaño por debajo del intervalo preferido mencionado anteriormente, no superior a 50 nm y de manera aún más preferible no superior a 20 nm

40 La invención se refiere al uso de la aleación de magnesio producida por el método y que tiene la composición y estructura ventajosas descritas anteriormente para la producción de implantes, por ejemplo, implantes endovasculares tales como stents, para la sujeción y fijación temporal de implantes de tejidos y trasplantes de tejidos, implantes ortopédicos y dentales e implantes neuronales.

Realizaciones ejemplares

45 El material de partida de las realizaciones ejemplares siguientes es, en cada caso, una aleación de Mg de alta pureza, producido por un método de destilación al vacío.

Algunos ejemplos de tal método de destilación al vacío se describen en la solicitud de patente europea "Method and device for vacuum distillation of highly pure magnesium", con el número de solicitud 12000311.6, que se incorpora en toda su extensión en la presente descripción.

Ejemplo 1 (no forma parte de la invención):

50 Se ha de producir una aleación de magnesio con una composición del 1,5 % en peso de Zn y el 0,25 % en peso de Ca, estando el resto formado por Mg con las impurezas individuales siguientes en % en peso:

55 Fe: $<0,0005$; Si: $<0,0005$; Mn: $<0,0005$; Co: $<0,0002$; Ni $<0,0002$; Cu: $<0,0002$, en donde la suma de las impurezas de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al no debe ser superior al 0,0015 % en peso, el contenido de Al debe ser $<0,001$ % en peso, el contenido de Zr debe ser $<0,0003$ % en peso y el contenido de tierras raras con los números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103, en total, debe ser inferior al 0,001 % en peso.

Inicialmente se produce magnesio de gran pureza mediante un método de destilación al vacío; después se produce una aleación del Mg de gran pureza aleando adicionalmente mediante fundición los componentes Zn y Ca, que son igualmente de gran pureza.

5 Esta aleación, en solución, se somete a recocido de homogeneización a una temperatura de 400 °C durante un periodo de 1 h y después se envejece durante 4 h a 200 °C. El material se somete después a extrusión múltiple a una temperatura de 250 a 300 °C con el fin de producir un tubo de precisión para un stent cardiovascular.

Ejemplo 2:

Se ha de producir otra aleación de magnesio con una composición del 0,3 % en peso de Zn y el 0,35 % en peso de Ca, estando el resto formado por Mg con las impurezas individuales siguientes en % en peso:

10 Fe: <0,0005; Si: <0,0005; Mn: <0,0005; Co: <0,0002; Ni <0,0002; Cu: <0,0002, en donde la suma de las impurezas de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al no debe ser superior al 0,0015 % en peso, el contenido de Al debe ser <0,001 % en peso, el contenido de Zr debe ser <0,0003 % en peso y el contenido de tierras raras con los números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103, en total, debe ser inferior al 0,001 % en peso.

15 Inicialmente se produce magnesio de gran pureza mediante un método de destilación al vacío; después se produce una aleación del Mg de gran pureza aleando adicionalmente mediante fundición los componentes Zn y Ca, que son igualmente de gran pureza.

Esta aleación, en solución, se somete a recocido de homogeneización a una temperatura de 350 °C durante un periodo de 6 h y en una segunda etapa a una temperatura de 450 °C durante 12 h, y después se somete a extrusión múltiple a una temperatura de 275 a 350 °C con el fin de producir un tubo de precisión para un stent cardiovascular.

20 Las partículas de Mg₂Ca que aumentan el endurecimiento pueden precipitarse en tratamientos de envejecimiento intermedios; estos recocidos pueden tener lugar a una temperatura de 180 a 210 °C durante 6 a 12 h y conducen a un endurecimiento adicional por partículas, debido a la precipitación de otra familia más de partículas de Mg₂Ca.

Como resultado de este método ejemplar, puede ajustarse un tamaño del grano <5,0 µm o <1 µm después del ajuste de los parámetros.

25 La aleación de magnesio alcanzó un nivel de resistencia de 290-310 MPa y un límite elástico convencional al 0,2 % ≤250 MPa.

Ejemplo 3 (no forma parte de la invención):

Se ha de producir otra aleación de magnesio con una composición del 2,0 % en peso de Zn y el 0,1 % en peso de Ca, estando el resto formado por Mg con las impurezas individuales siguientes en % en peso:

30 Fe: <0,0005; Si: <0,0005; Mn: <0,0005; Co: <0,0002; Ni <0,0002; Cu: <0,0002, en donde la suma de las impurezas de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al no debe ser superior al 0,0015 % en peso, el contenido de Al debe ser <0,001 % en peso, el contenido de Zr debe ser <0,0003 % en peso y el contenido de tierras raras con los números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103, en total, debe ser inferior al 0,001 % en peso.

35 Inicialmente se produce magnesio de gran pureza mediante un método de destilación al vacío; después se produce una aleación del Mg de gran pureza aleando adicionalmente mediante fundición los componentes Zn y Ca, que son igualmente de gran pureza.

40 Esta aleación, en solución, se somete a un primer proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de 350 °C durante un periodo de 20 h y después se somete a un segundo proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de 400 °C durante un periodo de 6 h, para seguidamente someterse a extrusión múltiple a una temperatura de 250 a 350 °C con el fin de producir un tubo de precisión para un stent cardiovascular. Un recocido posterior tiene lugar a una temperatura de 250 a 300 °C durante 5 a 10 min. Como resultado de este proceso de diversos tratamientos térmicos precipitan predominantemente fases metálicas de Ca₂Mg₆Zn₃.

Como resultado de este método puede ajustarse un tamaño del grano <0,3 µm.

45 La aleación de magnesio alcanzó un nivel de resistencia de 290-340 MPa y un límite elástico convencional al 0,2 % ≤270 MPa.

Ejemplo 4 (no forma parte de la invención):

Se ha de producir otra aleación de magnesio con una composición del 1,0 % en peso de Zn y el 0,3 % en peso de Ca, estando el resto formado por Mg con las impurezas individuales siguientes en % en peso:

50 Fe: <0,0005; Si: <0,0005; Mn: <0,0005; Co: <0,0002; Ni <0,0002; Cu: <0,0002, en donde la suma de las impurezas de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al no debe ser superior al 0,0015 % en peso, el contenido de Al debe ser <0,001 % en peso, el contenido de Zr debe ser <0,0003 % en peso y el contenido de tierras raras con los números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103, en total, debe ser inferior al 0,001 % en peso.

Inicialmente se produce magnesio de gran pureza mediante un método de destilación al vacío; después se produce una aleación del Mg de gran pureza aleando adicionalmente mediante fundición los componentes Zn y Ca, que son igualmente de gran pureza.

5 Esta aleación, en solución, se somete a un primer proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de 350 °C durante un periodo de 20 h y después se somete a un segundo proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de 400 °C durante un periodo de 10 h, para seguidamente someterse a extrusión múltiple a una temperatura de 270 a 350 °C con el fin de producir un tubo de precisión para un stent cardiovascular. Alternativamente a estas etapas, después del segundo proceso de recocido de homogeneización y antes del proceso de moldeo puede tener lugar un envejecimiento a aproximadamente 250 °C con un periodo de mantenimiento de 2 h. Además, puede tener lugar un proceso de recocido a una temperatura de 325 °C durante 5 a 10 min como proceso de terminación después del proceso de moldeo. Como resultado de estos procesos, en particular como resultado del régimen térmico durante el proceso de extrusión, puede precipitarse la fase de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y también la fase de Mg_2Ca .

Como resultado de este método, puede ajustarse un tamaño del grano $<2,0 \mu\text{m}$.

15 La aleación de magnesio alcanzó un nivel de resistencia de 350-370 MPa y un límite elástico convencional al 0,2 % de 285 MPa.

Ejemplo 5:

Se ha de producir otra aleación de magnesio con una composición del 0,2 % en peso de Zn y el 0,3 % en peso de Ca, estando el resto formado por Mg con las impurezas individuales siguientes en % en peso:

20 Fe: $<0,0005$; Si: $<0,0005$; Mn: $<0,0005$; Co: $<0,0002$; Ni $<0,0002$; Cu: $<0,0002$, en donde la suma de las impurezas de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al no debe ser superior al 0,0015 % en peso, el contenido de Al debe ser $<0,001$ % en peso, el contenido de Zr debe ser $<0,0003$ % en peso y el contenido de las tierras raras con los números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103, en total, debe ser inferior al 0,001 % en peso.

25 Inicialmente se produce magnesio de gran pureza mediante un método de destilación al vacío; después se produce una aleación del Mg de gran pureza aleando adicionalmente mediante fundición los componentes Zn y Ca, que son igualmente de gran pureza.

30 Esta aleación, en solución, se somete a un primer proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de 350 °C durante un periodo de 20 h y después se somete a un segundo proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de 400 °C durante un periodo de 10 h, para seguidamente someterse a extrusión múltiple a una temperatura de 225 a 375 °C con el fin de producir un tubo de precisión para un stent cardiovascular. Alternativamente a estas etapas, después del segundo proceso de recocido de homogeneización y antes del proceso de moldeo puede tener lugar un envejecimiento a aproximadamente 200 a 275 °C con un periodo de mantenimiento de 1 a 6 h. Además, puede tener lugar un proceso de recocido a una temperatura de 325 °C durante 5 a 10 min como proceso de terminación después del proceso de moldeo. Como resultado de estos procesos, en particular como resultado del régimen térmico durante el proceso de extrusión, puede precipitarse la fase de Mg_2Ca .

Como resultado de este método, puede ajustarse un tamaño del grano $<2,0 \mu\text{m}$.

La aleación de magnesio alcanzó un nivel de resistencia de 300-345 MPa y un límite elástico convencional al 0,2 % ≤ 275 MPa.

Ejemplo 6:

40 Se ha de producir otra aleación de magnesio con una composición del 0,1 % en peso de Zn y el 0,25 % en peso de Ca, estando el resto formado por Mg con las impurezas individuales siguientes en % en peso:

45 Fe: $<0,0005$; Si: $<0,0005$; Mn: $<0,0005$; Co: $<0,0002$; Ni $<0,0002$; Cu: $<0,0002$, en donde la suma de las impurezas de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al no debe ser superior al 0,0015 % en peso, el contenido de Al debe ser $<0,001$ % en peso, el contenido de Zr debe ser $<0,0003$ % en peso y el contenido de tierras raras con los números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103, en total, debe ser inferior al 0,001 % en peso.

Inicialmente se produce magnesio de gran pureza mediante un método de destilación al vacío; después se produce una aleación del Mg de gran pureza aleando adicionalmente mediante fundición los componentes Zn y Ca, que son igualmente de gran pureza.

50 Esta aleación, en solución, se somete a un primer proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de 350 °C durante un periodo de 12 h y después se somete a un segundo proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de 450 °C durante un periodo de 10 h, para seguidamente someterse a extrusión múltiple a una temperatura de 300 a 375 °C con el fin de producir un tubo de precisión para un stent cardiovascular. Alternativamente a estas etapas, después del segundo proceso de recocido de homogeneización y antes del proceso de moldeo puede tener lugar un envejecimiento a aproximadamente 200 a 250 °C con un periodo de mantenimiento de 2 a 10 h. Además, puede tener lugar un proceso de recocido a una temperatura de 325 °C durante 5 a 10 min como proceso de terminación después del proceso de moldeo. Como resultado de estos

procesos, en particular como resultado del régimen térmico durante el proceso de extrusión, puede precipitarse la fase de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y también la fase de Mg_2Ca .

Como resultado de este método, puede ajustarse un tamaño del grano $<2,0 \mu\text{m}$.

5 La aleación de magnesio alcanzó un nivel de resistencia de 300-345 MPa y un límite elástico convencional al 0,2 % $\leq 275 \text{ MPa}$.

Ejemplo 7:

Se ha de producir otra aleación de magnesio con una composición del 0,3 % en peso de Ca, estando el resto formado por Mg con las impurezas individuales siguientes en % en peso:

10 Fe: $<0,0005$; Si: $<0,0005$; Mn: $<0,0005$; Co: $<0,0002$; Ni $<0,0002$; Cu: $<0,0002$, en donde la suma de las impurezas de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al no debe ser superior al 0,0015 % en peso, el contenido de Al debe ser $<0,001$ % en peso, el contenido de Zr debe ser $<0,0003$ % en peso y el contenido de tierras raras con los números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103, en total, debe ser inferior al 0,001 % en peso.

15 Inicialmente se produce magnesio de gran pureza mediante un método de destilación al vacío; después se produce una aleación del Mg de gran pureza aleando adicionalmente mediante fundición los componentes Zn y Ca, que son igualmente de gran pureza.

Esta aleación, en solución, se somete a un primer proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 15 h y después se somete a un segundo proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 10 h, para seguidamente someterse a extrusión múltiple a una temperatura de 250 a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de producir un tubo de precisión para un stent cardiovascular.
20 Alternativamente a estas etapas, después del segundo proceso de recocido de homogeneización y antes del proceso de moldeo puede tener lugar un envejecimiento a aproximadamente 1500 a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ con un periodo de mantenimiento de 1 a 20 h. Además, puede tener lugar un proceso de recocido a una temperatura de $325 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 a 10 min como proceso de terminación después del proceso de moldeo.

25 Como resultado de estos procesos, en particular como resultado del régimen térmico durante el proceso de extrusión, puede precipitarse la fase de Mg_2Ca , que es menos noble que la matriz y así proporciona protección contra la corrosión anódica de la matriz.

Como resultado de este método, puede ajustarse un tamaño del grano $<2,0 \mu\text{m}$.

La aleación de magnesio alcanzó un nivel de resistencia de $>340 \text{ MPa}$ y un límite elástico convencional al 0,2 % $\leq 275 \text{ MPa}$.

Ejemplo 8:

Se ha de producir otra aleación de magnesio con una composición del 0,2 % en peso de Zn y el 0,5 % en peso de Ca, estando el resto formado por Mg con las impurezas individuales siguientes en % en peso:

35 Fe: $<0,0005$; Si: $<0,0005$; Mn: $<0,0005$; Co: $<0,0002$; Ni $<0,0002$; Cu: $<0,0002$, en donde la suma de las impurezas de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al no debe ser superior al 0,0015 % en peso, el contenido de Al debe ser $<0,001$ % en peso, el contenido de Zr debe ser $<0,0003$ % en peso y el contenido de tierras raras con los números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103, en total, debe ser inferior al 0,001 % en peso.

Inicialmente se produce magnesio de gran pureza mediante un método de destilación al vacío; después se produce una aleación del Mg de gran pureza aleando adicionalmente mediante fundición los componentes Zn y Ca, que son igualmente de gran pureza.

40 Esta aleación, en solución, se somete a un primer proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de $360 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 20 h y después se somete a un segundo proceso de recocido de homogeneización a una temperatura de $425 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 6 h, para seguidamente someterse a un proceso de extrusión a una a $335 \text{ }^\circ\text{C}$, con el fin de producir una varilla de 8 mm que seguidamente se envejece a una temperatura de 200 a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ con un periodo de mantenimiento de 2 a 10 h para la producción de tornillos para fijaciones craneofaciales.

45 Como resultado de este método, se alcanzó un tamaño del grano $<2,0 \mu\text{m}$. La aleación de magnesio alcanzó un nivel de resistencia de $>375 \text{ MPa}$ y un límite elástico convencional $<300 \text{ MPa}$.

50 La varilla de 8 mm de diámetro se sometió también a un proceso de trefilado para producir alambres para la fijación de fracturas óseas. Los alambres se sometieron a un recocido a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 min. Como resultado de este método, se alcanzó un tamaño del grano $<2,0 \mu\text{m}$. La aleación de magnesio alcanzó un nivel de resistencia de $>280 \text{ MPa}$ y un límite elástico convencional al 0,2 % de 190 MPa .

REIVINDICACIONES

1. Un implante que comprende una aleación de magnesio con propiedades mecánicas y electroquímicas mejoradas, que comprende: no más del 3 % en peso de Zn y no más del 0,6 % en peso de Ca, estando el resto formado por magnesio con un contenido de impurezas, que favorecen diferencias del potencial electroquímico y/o promueven la formación de fases intermetálicas, en una cantidad total no superior al 0,005 % en peso de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu, Al, Zr y P, en donde la aleación contiene elementos seleccionados del grupo de las tierras raras con los números atómicos 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103 en una cantidad total no superior al 0,002 % en peso, en donde el contenido de Zn es del 0,1 al 1,6 % en peso y el contenido de Ca es del 0,01 al 0,5 % en peso, en donde la relación entre el contenido de Zn y el contenido de Ca no es superior a 3, en donde la aleación contiene en cada caso una fase intermetálica de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y/o Mg_2Ca en una fracción volumétrica de aproximadamente el 0 al 2 %, y se evita la fase de MgZn , en donde el contenido de Zr no es superior al 0,0003 % en peso, en donde las fases intermetálicas se hacen precipitar y los precipitados tienen un tamaño no superior a 2,0 μm .
2. Implante según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de Ca es de al menos el 0,1 al 0,45 % en peso.
3. Implante según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el contenido de Zn es del 0,1 al 0,3 % en peso y el contenido de Ca es del 0,2 al 0,6 % en peso, en donde la aleación contiene la fase intermetálica de Mg_2Ca .
4. Implante según una de las reivindicaciones 1 o 3, caracterizado porque la relación entre el contenido de Zn y el contenido de Ca no es superior a 1.
5. El implante según la reivindicación 1, caracterizado porque las impurezas individuales que contribuyen a la suma total de impurezas están presentes en las siguientes cantidades en % en peso: Fe $\leq 0,0005$; Si $\leq 0,0005$, Mn $\leq 0,0005$; Co $\leq 0,0002$; Ni $\leq 0,0002$; Cu $\leq 0,0002$; Al $\leq 0,001$; Zr $\leq 0,0003$, preferiblemente Zr $\leq 0,0001$; y P $\leq 0,0001$.
6. Implante según la reivindicación 1, caracterizado porque con una combinación de los elementos de las impurezas de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al, la suma de estas impurezas no es superior al 0,004 % en peso, preferiblemente no superior al 0,001 % en peso, el contenido de Al no es superior al 0,001 % en peso y/o el contenido de Zr no es superior al 0,0001 % en peso.
7. Implante según la reivindicación 1, caracterizado porque los elementos individuales del grupo de las tierras raras en la cantidad total no son superiores al 0,001, preferiblemente no superiores al 0,0003 y de manera particularmente preferible no superiores al 0,0001 % en peso.
8. Implante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 7, caracterizado porque la aleación tiene una microestructura de grano fino con un tamaño de grano no superior a 5,0 μm , preferiblemente no superior a 3,0 μm y de manera particularmente preferible, no superior a 1,0 μm , sin diferencias de potencial electroquímico considerables entre las fases individuales de la matriz.
9. Implante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, caracterizado porque las fases intermetálicas de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y Mg_2Ca son al menos tan nobles como la fase de la matriz o son menos nobles que la fase de la matriz.
10. Implante según una de las reivindicaciones 2, 3 o 9, caracterizado porque los precipitados tienen un tamaño no superior a 1,0 μm , de manera particularmente preferible no superior a 200 nm, y están distribuidos de forma dispersa en los bordes de los granos o en el interior de los granos.,
11. Implante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 10, caracterizado porque tiene una resistencia >275 MPa, preferiblemente >300 MPa, un límite de elasticidad >200 MPa, preferiblemente >225 MPa y una relación de elasticidad $<0,8$, preferiblemente $<0,75$, en donde la diferencia entre la resistencia y el límite de elasticidad es >50 MPa, preferiblemente >100 MPa y la asimetría mecánica es $<1,25$.
12. Un método para producir un implante que comprende una aleación de magnesio con propiedades mecánicas y electroquímicas mejoradas, en que dicho método comprende las etapas siguientes:
 - a) producir un magnesio de gran pureza mediante destilación al vacío;
 - b) producir una barra redonda colada de la aleación mediante síntesis del magnesio según la etapa a) con una composición según una o más de las reivindicaciones 1 a 11;
 - c) homogeneizar la aleación al menos una vez y, en ello, conseguir la disolución completa de los constituyentes de la aleación mediante recocido en una o más etapas a una temperatura o más temperaturas sucesivamente crecientes entre 300 °C y 450 °C, con un periodo de mantenimiento de 0,5 h a 40 h en cada caso;
 - d) envejecer opcionalmente la aleación homogeneizada entre 100 y 450 °C durante 0,5 h a 20 h;
 - e) moldear la aleación homogeneizada al menos una vez de forma sencilla en un intervalo de temperaturas entre 150 °C y 375 °C;

ES 2 797 498 T3

f) envejecer opcionalmente la aleación homogeneizada entre 100 y 450 °C durante 0,5 h a 20 h;

g) llevar a cabo selectivamente un tratamiento térmico de la aleación moldeada en el intervalo de temperaturas entre 100 °C y 325 °C con un periodo de mantenimiento de 1 min a 10 h.

- 5
13. El método según la reivindicación 12, caracterizado porque las fases de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y/o Mg_2Ca de la matriz de la aleación, en que dichas fases son menos nobles que la matriz de la aleación, se precipitan antes, durante y/o después del proceso de moldeo y la diferencia de potencial existente entre la matriz de la aleación y los precipitados de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y/o Mg_2Ca se usa para ajustar la tasa de degradación de la matriz de la aleación.
- 10
14. El método según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado porque el refinamiento del grano durante el proceso de moldeo se debe a las fases intermetálicas de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y/o Mg_2Ca en lugar de a las partículas de Zr o las partículas que contienen Zr.
- 15
15. El método según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque los precipitados de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ y/o Mg_2Ca después del tratamiento térmico, con un tamaño $\leq 2,0 \mu\text{m}$, preferiblemente no superior a $1,0 \mu\text{m}$, de manera particularmente preferible no superior a 200 nm, están distribuidos de forma dispersa en los bordes de los granos y en los granos, en una estructura de grano fino con un tamaño de grano no superior a $5,0 \mu\text{m}$, preferiblemente no superior a $2,0 \mu\text{m}$.