

(11) Número de Publicação: **PT 2000551 E**

(51) Classificação Internacional:

**C22C 23/06** (2007.10) **A61L 15/00** (2007.10)  
**A61L 31/02** (2007.10)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2007.05.28**

(30) Prioridade(s):

(43) Data de publicação do pedido: **2008.12.10**

(45) Data e BPI da concessão: **2010.09.22**  
**204/2010**

(73) Titular(es):

**ACROSTAK CORP. BVI**  
**C/O ACROSTAK AG STEGACKERSTRASSE 14**  
**8409 WINTERTHUR** **CH**

(72) Inventor(es):

**IGOR ISAKOVICH PAPIROV** **UA**  
**VLADIMIR SERGEEVITCH SHOKUROV** **UA**  
**ANATOLIY IVANOVITCH PIKALOV** **UA**  
**SERGEY VLADIMIROVITCH SVITSOV** **UA**

(74) Mandatário:

**JOÃO PAULO SENA MIOLUDO**  
**RUA SOUSA MARTINS, Nº 10, 7º ANDAR 1050-218 LISBOA PT**

(54) Epígrafe: **LIGAS À BASE DE MAGNÉSIO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO DIZ RESPEITO ÀS COMPOSIÇÕES E ESTRUTURA DE LIGAS MALEÁVEIS À BASE DE MAGNÉSIO COM UMA ÓPTIMA COMBINAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS (RESISTÊNCIA, PLASTICIDADE) E UMA RESISTÊNCIA À CORROSÃO, INCLUINDO «IN VIVO». AS LIGAS DO NOVO GRUPO POSSUEM UMA EXCELENTE DEFORMABILIDADE À TEMPERATURA AMBIENTE, ELEVADA ESTABILIDADE À CORROSÃO NUMA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO, EXCELENTE ELEVADA RESISTÊNCIA E PODEM SER USADAS EM VÁRIAS APLICAÇÕES TÉCNICAS, PARTICULARMENTE «IN VIVO» COMO UM MATERIAL ESTRUTURAL PARA «STENTS». COMPREENDEM, DE PREFERÊNCIA, ÍNDIO, ESCÂNDIO, ÍTRIO, METAIS DE TERRAS RARAS E ZIRCÓNIO.

## **RESUMO**

### **LIGAS À BASE DE MAGNÉSIO**

A presente invenção diz respeito às composições e estrutura de ligas maleáveis à base de magnésio com uma óptima combinação de propriedades mecânicas (resistência, plasticidade) e uma resistência à corrosão, incluindo "*in vivo*".

As ligas do novo grupo possuem uma excelente deformabilidade à temperatura ambiente, elevada estabilidade à corrosão numa solução de cloreto de sódio, excelente elevada resistência e podem ser usadas em várias aplicações técnicas, particularmente "*in vivo*" como um material estrutural para "*stents*".

Compreendem, de preferência, índio, escândio, ítrio, metais de terras raras e zircónio.

## **DESCRIÇÃO**

### **LIGAS À BASE DE MAGNÉSIO**

#### **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se a composições e à estrutura de ligas maleáveis à base de magnésio com propriedades mecânicas optimizadas, tais como resistência, plasticidade, etc., ou resistência à corrosão, mesmo *in vivo*.

As ligas do novo grupo possuem uma excelente deformabilidade à temperatura ambiente, uma elevada estabilidade à corrosão numa solução de cloreto de sódio e num corpo vivo, bem como uma excelente refractariedade. Podem ser utilizadas em vários campos da técnica.

#### **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

O magnésio, como metal leve, é um material desejável utilizado em construções, como por exemplo, na indústria automóvel e na indústria espacial, no fabrico de malas para computadores portáteis, telemóveis, etc.

No entanto, possui um nível de resistência, robustez e plasticidade bastante reduzido, devido à estrutura cristalina da h.c.p..

Além disso, o magnésio possui uma baixa resistência à corrosão devido à sua forte actividade química. Dessa

forma, a única maneira de utilizar o magnésio nalguns campos industriais passa por criar ligas à base de magnésio com propriedades melhoradas.

A influência de elementos de liga nas propriedades mecânicas e de corrosão das ligas de magnésio tem sido objecto de estudo em sistemas binários, mas no caso de ligas com vários componentes, a sua influência mútua (nomeadamente: combinada, conjunta, agregada, etc.) pode parecer complexa e imprevisível.

Como tal, a escolha dos elementos base da liga e a sua inter-relação numa liga têm uma influência determinante nas suas propriedades.

As ligas industriais de magnésio estão subdivididas em grupos de acordo com elementos de liga adicionais, tais como lítio, alumínio, zinco, ítrio, etc.

Por exemplo, de acordo com a especificação da norma ASTM existem grupos de ligas de magnésio à base de lítio - LA (MgLi-Al), LAE (Mg-Li-Al-P3M), alumínio - AM (Mg-Al-Mn), AZ (Mg-Al-Zn), AE (Mg-Al-MTR), em que MTR significa metais de terras raras, à base de zinco- ZK (Mg-Zn-Zr), ZE (Mg-Zn-MTR) e ZH (Mg-Zn-Th); ou à base de ítrio - WE (Mg-Y-Nd-Zr), etc.

Várias patentes descrevem ligas que possuem composições mais complexas e que não podem ser atribuídas, de forma clara, a qualquer classe de acordo com a especificação da norma ASTM.

A finalidade básica para o desenvolvimento destas ligas é

o melhoramento de determinadas propriedades do magnésio que pode ser utilizado em vários campos da técnica.

As propriedades mecânicas das ligas de magnésio, bem como outras ligas metálicas de composição fixa, são geridas através da alteração da combinação trabalhada de mecanismos de endurecimento e de deformação plástica.

Esta pode ser modificada, alternadamente, devido à alteração da condição estrutural de uma liga, bem como à utilização de tratamentos térmicos especiais.

A velocidade de corrosão do magnésio depende fortemente da sua pureza.

Por exemplo, numa solução de cloreto de sódio a 4% a velocidade de corrosão do magnésio com uma pureza de 99,9% é centenas de vezes superior à do magnésio com uma pureza de 99,99%.

Os elementos constitutivos de uma liga, a sua distribuição, bem como a composição dos compostos químicos que formam, influenciam igualmente a resistência à corrosão.

A velocidade de corrosão de ligas de magnésio depende da condição estrutural de uma liga e dos métodos de fabrico da mesma.

Além disso, algumas impurezas podem alterar os requisitos da margem de tolerância de outros elementos de liga.

Por isso, uma determinada introdução de alumínio numa

liga à base de magnésio pode aumentar a influência de outros elementos de liga na velocidade de corrosão de uma liga.

As ligas da presente invenção destinam-se a ser utilizadas, principalmente à temperatura ambiente e em aplicações que exijam uma boa maleabilidade e elevada estabilidade à corrosão.

Por isso, os desenvolvimentos anteriores relativos ao melhoramento das propriedades mecânicas e de corrosão das ligas de magnésio serão adiante considerados sob condições atmosféricas especificadas.

Os dados relativos ao melhoramento da resistência, à resistência à fluência e às características de corrosão das ligas de magnésio a temperaturas elevadas e a altas temperaturas serão considerados apenas parcialmente.

Estes dados serão descartados, uma vez que, apesar de a resistência melhorada dessas ligas se manter à temperatura ambiente, as características plásticas nestas condições podem ser fortemente reduzidas.

Salvo especificação em contrário, a descrição das propriedades das ligas de magnésio conhecidas dirá respeito à gama de temperaturas que variam entre 20 - 50°C e a composição das ligas será sempre definida como percentagem em peso.

(Nota: A definição "percentagem em peso" é a mais frequentemente utilizada, mas "percentagem em massa" é mais correcta do ponto de vista da física, uma vez que o

peso corporal é diferente em diferentes localizações geográficas do mundo e a massa corporal é constante).

As nossas composições abaixo mencionadas serão citadas como "percentagens em massa".

As ligas de Mg-Li são as ligas de magnésio mais plásticas, mas o seu principal problema é a baixa estabilidade e resistência à corrosão.

Por exemplo, à temperatura ambiente, o maior alongamento da liga Mg-11% Li alcança os 39% a uma resistência de MPa (veja-se a Patente norte-americana U.S. N°. 2005/6 838 049).

Todavia, a velocidade de corrosão de ligas Mg-Li é bastante elevada, mesmo em água pura.

As ligas de Mg-Li são ainda dopadas para aumentar a sua resistência e estabilidade à corrosão.

Frequentemente, adiciona-se alumínio e zinco à liga para aumentar a resistência e a estabilidade à corrosão.

A adição de alumínio e zinco (4% e 2% respectivamente) confere uma combinação satisfatória de resistência e maleabilidade das ligas de Mg-Li-Al-Zn.

Está comprovado que a adição de 0,6% de Al na liga Mg-9% Li promove um aumento substancial da resistência a temperaturas abaixo dos 200°C numa vasta gama de velocidades de deformação.

A estabilidade à corrosão de ligas com tal composição também aumenta.

Outras combinações de elementos de liga encontram-se disponíveis para ligas do sistema Mg-Li.

A patente norte-americana US Nº. 2005/6 838 049 descreve uma "Liga de magnésio maleável à temperatura ambiente com uma excelente resistência à corrosão".

A sua composição inclui de 8,0 a 11,0% de lítio, de 0,1 a 4,0% de zinco, de 0,1 a 4,5% de bário, de 0,1 a 0,5% de Al e de 0,1 a 2,5% de Ln (a soma total de um ou mais lantanídeos) e de 0,1 a 1,2% de Ca, sendo o equilíbrio de Mg e impurezas inevitáveis.

A invenção põe ênfase no precipitado da fase  $Mg_{17}Ba_2$ , proporcionando o refinamento e a dispersão uniforme das fases alfa- e beta- da matriz da liga.

Essa estrutura aumenta a resistência de uma liga. Todavia, apesar de o bário possuir uma estrutura b.c.c., possui um limite reduzido de solubilidade em Mg e forma compostos intermetálicos  $Mg_{17}Ba_2$  que reduzem de forma evidente as características plásticas das ligas Mg-Li.

A patente norte-americana U.S. Nº. 1991/5 059 390 descreve uma "liga bifásica à base de magnésio que consiste essencialmente em 7-12% de lítio, cerca de 2-6% de alumínio, cerca de 0,1-2% de metais de terras raras, de preferência escândio, até cerca de 2% de zinco e até cerca de 1% de manganês.

A liga exibe combinações melhoradas de resistência, maleabilidade e/ou resistência à corrosão".

A patente japonesa JP N°. 1997/9 241 778 revela uma liga de magnésio utilizada como material de construção, contendo até 40% de Li e mais um aditivo de entre os seguintes: até 10% de Al, até 4% de Zn, até 4% de Y, até 4% de Ag e até 4% de MTR.

Na patente norte-americana U.S. N°. 1993/5 238 646 descreve-se o método de preparação de uma liga com uma combinação melhorada de resistência, maleabilidade e resistência à corrosão.

Esta liga específica inclui 7 - 12% de lítio, 2 - 7% de alumínio, 0,4 - 2% de metais de terras raras, até 2% de zinco e até 1% de manganês, e o equilíbrio é de magnésio e impurezas.

A pureza do magnésio como base de uma liga é de 99,99%.

As ligas de Mg-Al são a classe mais comum de ligas de magnésio para várias aplicações (grupos: AM, AZ, AE etc.).

Todavia, apesar de apresentarem uma elevada resistência à corrosão e possuírem uma maior resistência, são muito menos plásticas do que as ligas Mg-Li.

São várias as combinações de elementos de liga existentes para o melhoramento de determinadas propriedades desta classe de ligas.

A patente norte-americana U.S. N°. 2005/0129564 descreve uma liga que consiste em 10 a 15% de Al, 0,5 a 10% de Sn, 0,1 a 3% de Y e 0,1 a 1% de Mn, sendo o equilíbrio de Mg e impurezas inevitáveis.

A liga de magnésio exibe boas propriedades de fluência e é especialmente adequada para peças de motor.

A patente norte-americana U.S. N°. 2002/6 395 224 descreve uma liga que inclui o "magnésio como componente principal, boro a 0,005 de percentagem em peso ou mais, manganês de 0,03 a 1 de percentagem em peso, e substancialmente nenhum zircónio ou titânio.

Esta liga de magnésio pode ainda incluir alumínio de 1 a 30 de percentagem em peso e/ou zinco de 0,1 a 20 de percentagem em peso.

Devido a quantidades apropriadas de boro e manganês contidas na liga de magnésio, o grão da liga de magnésio é refinado. O refinamento da estrutura confere características mecânicas melhoradas a esta liga.

Na patente norte-americana U.S. N°. 2005/0 095 166 é divulgada uma liga de magnésio termo-resistente para fundição que inclui 6-12 % de alumínio, 0,05-4 % de cálcio, 0,5-4 % de elementos de terras raras, 0,05-0,50 % de manganês, 0,1-14 % de estanho.

O equilíbrio é de magnésio com impurezas inevitáveis. O problema desta invenção é a melhoria da resistência térmica da liga de magnésio.

Entre as ligas Mg-Zn, as ligas mais conhecidas são: ZK (magnésio-zinco-zircónio) com uma boa resistência e plasticidade à temperatura ambiente, ZE (magnésio-zinco-MTR) com resistência média e ZH (magnésio-zinco-tório) com uma elevada resistência de deformação à temperatura ambiente em condições de envelhecimento (T5).

No entanto, as ligas que contêm tório já não são fabricadas devido aos seus componentes radioactivos.

A patente norte-americana U.S. N°. 2001/6 193 817 descreve uma outra liga à base de magnésio para injecção a alta pressão (HPDC) com uma boa fluência e resistência à corrosão.

A liga comprehende, pelo menos, 91 de percentagem em peso de magnésio, 0,1 a 2 de percentagem em peso de zinco, 2,1 a 5 de percentagem em peso de um componente de metal de terras raras e 0 a 1 de percentagem em peso de cálcio.

Todavia, Al e Zn e alguns outros elementos de liga melhoram as características de resistência e corrosão das ligas de Mg e, simultaneamente, reduzem a sua plasticidade.

Além disso, estes elementos não são adequados para a utilização de ligas em elementos estruturais de endopróteses (não bio-compatíveis).

De entre as ligas de Mg-MTR, as composições do tipo WE (Mg-Y-Nd-Zr) são as mais conhecidas.

Estas ligas possuem uma maleabilidade bastante boa e uma resistência à corrosão melhorada.

De acordo com a descrição do fabricante (Magnésio Elektron Ltd., Manchester, Inglaterra) o limite de alongamento da liga ELEKTRON WE43 pode alcançar os 16 % à temperatura ambiente e a velocidade de corrosão é igual a 0,1 - 0,2 mg/cm<sup>2</sup>/dia (ensaio de nevoeiro salino B117), ou 0,1 mg/cm<sup>2</sup>/dia (ensaio de imersão em água do mar).

Contudo, em muitos casos, a maleabilidade da liga WE43 é insuficiente e a propagação das características mecânicas nos lingotes é muito grande: o alongamento varia de 2-17%, em média 7% - dados do fabricante para 215 amostras.

Quando deformadas e tratadas para estabilização e endurecimento por envelhecimento (condição T6), as ligas WE43 mostram uma plasticidade mais estável, mas, ainda assim, reduzida à temperatura ambiente - até 10%.

Proporcionam-se várias alterações da composição das ligas Mg-MTR para aumentar as suas características.

A patente norte-americana U.S. N°. 2003/0 129 074 descreve ligas de magnésio resistentes a altas temperaturas que contêm, pelo menos, 92% de magnésio, 2,7 a 3,3% de neodímio, 0,0 a 2,6% de ítrio, 0,2 a 0,8% de zircônio, 0,2 a 0,8% de zinco, 0,03 a 0,25% de cálcio e 0,00 a 0,001% de berílio.

A liga pode ainda conter até 0,007% de ferro, até 0,002% de níquel, até 0,003% de cobre e até 0,01% de silício e

algumas impurezas.

A estabilidade à corrosão de quaisquer ligas de magnésio diminui inversamente aos níveis de impureza de Fe, Ni e Cu.

De acordo com o estado da técnica, a liga AZ91E possui uma velocidade de corrosão em ensaios de nevoeiro salino 100 vezes inferior à liga AZ91C, devido à elevada pureza da base da liga (0,015% Cu, 0,001% Ni, 0,005% Fe, outros 0,3% max. - na liga AZ91E, e 0,1% Cu, 0,01% Ni, outros 0,3% max. na liga AZ91C).

A patente japonesa JP N°. 2000/282 165 descreve uma liga Mg-Li com uma resistência à corrosão melhorada.

A liga contém até 10,5% de Li e magnésio com uma concentração de ferro  $\leq$  50 p.p.m., proporcionada por fusão em cadiño coberto por crómio e pelo seu óxido.

Durante a última década surgiu o interesse em ligas de magnésio como material adequado para a construção de endopróteses (stents) vasculares (coronárias e periféricas).

Os stents são implantados no lúmen vascular após a realização de uma angioplastia coronária percutânea transluminal (ACPT), enquanto o lúmen estreito (estenosado) vascular é expandido através de um balão insuflado, após este ter sido posicionado na área afectada do vaso.

Os stents tubulares evitam o colapso do vaso expandido e proporcionam a corrente sanguínea necessária através do lúmen.

Um dos efeitos secundários da angioplastia é um fenómeno chamado reestenose, uma rápida proliferação de células musculares lisas no interior do lúmen vascular causada pela lesão da ACPT.

Geralmente, a proliferação das células musculares lisas dura 1-3 semanas.

Este efeito é actualmente evitado através do uso de stents revestidos com fármacos, tais como sirolimus ou paclitaxel.

Infelizmente, como a proliferação celular é, por vezes, evitada de forma demasiadamente eficaz, a superfície metálica do stent pode permanecer a descoberto durante vários meses e pode provocar a ocorrência de trombose coronária, por vezes meses ou anos após o stent revestido ter sido implantado na artéria.

Isto pode dar origem a morte súbita, por vezes muitos anos após a implantação do stent.

Tal como já referido, muitos investigadores estão interessados em stents biosolúveis, biodegradáveis ou bioabsorvíveis.

A vantagem mais importante desses stents consiste na lenta dissolução *in vivo* do material estrutural do stent e no desaparecimento gradual deste dispositivo após este

ter executado a sua função medicinal de suportar a parede vascular. Desse modo, o desaparecimento do stent irá evitar o aparecimento de tromboses.

Os materiais dos stents devem possuir características mecânicas de modo a combater o retrocesso elástico devido à pressão da parede vascular (estabilidade radial) e a aumentar o diâmetro inicial do stent (por exemplo, sob a ação da pressão do balão) até ao tamanho de trabalho sem destruir as hastas do stent.

Além disso, o material dos stents deve ser biocompatível, livre de impurezas prejudiciais e não deve eluir substâncias tóxicas durante a degradação *in vivo* (ver patente norte-americana U.S. N°. 2005/0266 041).

Alguns dos stents biossólíveis são feitos a partir de vários polímeros orgânicos com características mecânicas muito reduzidas. Estes stents são volumosos e termosensíveis.

A maior parte dos materiais utilizados no fabrico de stents biodegradáveis são ligas metálicas que podem ser dissolvidas em líquidos e em tecidos humanos vivos (*in vivo*).

As ligas de magnésio têm sido exploradas para este fim.

A patente alemã DE N°. 2002/10 128 100 descreve um implante médico feito a partir de uma liga de magnésio contendo adições de metais de terras raras e lítio com as seguintes características preferenciais: 0-7 de

percentagem em peso de lítio, 0-16 de percentagem em peso de alumínio e 0-8 de percentagem em peso de metais de terras raras.

Os metais de terras raras são cério, neodímio e/ou praseodímio.

Exemplos dessas ligas são Mg Li<sub>4</sub> Al<sub>4</sub> SE<sub>2</sub> (em que SE = metais de terras raras) ou MgY<sub>4</sub>SE<sub>3</sub>Li<sub>2.4</sub>.

Esta patente descreve experiências também em animais, com stents fabricados a partir da liga AE21, o que são eficazmente avaliados.

A patente norte-americana US Nº. 2004/0 241 036 divulga mais um implante médico para o corpo humano ou animal feito a partir de uma liga que consiste, pelo menos parcialmente, numa liga de magnésio.

A liga de magnésio contém porções de metais de terras raras e lítio e, de modo opcional, ítrio e alumínio.

A liga de magnésio contém lítio, de um modo de realização preferido, numa porção de 0,01 a 7 de percentagem em massa, alumínio numa porção de 0,01 a 16 de percentagem em massa, opcionalmente ítrio numa porção de 0,01 a 7 de percentagem em massa e metais de terras raras numa porção de 0,01 a 8 de percentagem em massa.

A patente norte-americana US Nº. 2004/0098 108 descreve endopróteses com uma estrutura de suporte que contém um

material metálico, em que o material metálico contém uma liga de magnésio com a seguinte composição: magnésio > 90%, ítrio 3,7% - 5,5%, metais de terras raras 1,5%-4,4% e o equilíbrio < 1%.

Esta composição corresponde essencialmente à liga WE43.

Outras patentes dos mesmos inventores (EP 2004 1 419 793, WO 2004 043 474, EP 2005/1 562 565, US 2005/0266 041, US 2006/0 052 864, EP 2006/1 632 255, US (2006/0 246 107) são variantes do documento inicial, a patente alemã DE N° 10 (2) 53 634.1, cuja data de prioridade é 13/11/2002.

Elas possuem nomes diferentes ("Endopróteses", "Endopróteses com estrutura de suporte de liga de magnésio", "Utilização de um ou mais elementos do grupo que contém ítrio, neodímio e zircónio", "Implante para ligadura vascular" etc.) e vários itens nas reivindicações (tempo de dissolução *in vivo*, eficácia médica dos componentes da liga), mas todas possuem um objecto comum, *i.e.* stents feitos a partir da liga tipo WE43.

A busca por um material adequado é complicada e dispendiosa (Patente norte-americana US N°. 2005/0 266 041).

Todas as soluções anteriormente conhecidas até à data não proporcionaram resultados satisfatórios.

Aparentemente, deste ponto de vista, o referido grupo foi escolhido para o fabrico de stent, pois a liga industrial

WE43 proporciona uma boa combinação (para ligas de magnésio) de estabilidade à corrosão e plasticidade.

Todavia, a liga WE43 não parece ser a liga ideal como material de construção para o fabrico de stents biossólveis (plasticidade e estabilidade à corrosão *in vivo* insuficientes).

Como prova desta impressão, podem ver-se as últimas patentes dos inventores especificados - patente norte-americana US Nº 2006/0 052 863.

Uma grande variação da concentração dos elementos básicos de liga está patenteada: Y: 2 - 20%, MTR: 2 - 30%, Zr: 0.5 - 5.0%, equilíbrio: 0 - 10%, Mg - até 100%.

É de realçar que o conjunto da liga ainda coincide com um conjunto da liga WE43.

O documento "Peng et al: "Microestructuras e propriedades de resistência das ligas Mg-8Gd-0.6Zr-xNd-yY (x+y=3, percentagem em massa)". Ciéncia e Engenharia dos Materiais A: Materiais estruturais: Propriedades, Microestructura e Processamento, Lausanne, CH, vol. 433, nº. 1-2, 15 de Outubro de 2006 (2006-10-15), páginas 133-138. XP005623386 ISSN: 0921-5093" descreve a liga Mg-8Gd-0.6Zr-2Nd-1Y (página 133, coluna 2, liga (B); Nd na qualidade de metal de terra rara) com um tamanho de grão fino de 60-120  $\mu\text{m}$  (pag. 134, col.2, final).

As características mecânicas e as velocidades de corrosão de algumas das ligas à base de magnésio mais conhecidas

estão resumidas na tabela 1 (os dados foram obtidos a partir de diferentes fontes).

Tabela 1: Características comparativas de algumas ligas de magnésio

Liga	YS MPa	UTS MPa	Alongamento máximo %	Velocidade de corrosão (condição desconhecida)	Condição
WE43*	195	280	10	0,1 mg/cm <sup>2</sup> /dia (ensaio de imersão em água do mar) 0,1 - 0,2 mg/cm <sup>2</sup> /dia ASTM B117 ensaio de nevoeiro salino	Extrudido T5
WE43	180	300	10	-	Forjagem T5
WE43	190	270	16	2,5 mg/cm <sup>2</sup> /dia**	Extrudido T4
AZ 91D	160	230	3	< 0,13 mg/cm <sup>2</sup> /dia ASTM B117 ensaio de nevoeiro salino	Fundição, F
AM 60B	130	220	6-8	< 0,13 mg/cm <sup>2</sup> /dia ASTM B117 ensaio de nevoeiro salino	Fundição, F
AZ 61	230	310	16		Deformado, F
ZK 60	295	360	12		Deformado, T5
AM 160	130	220	8		Fundição, F
Mg-11Li	-	105	39		Fundição, F
Liga da invenção Exemplo 1	215	290	25	1,1**	Deformado, H2
Liga da invenção Exemplo 2	190	275	29	1,8**	Deformado, H2

\* As letras nos nomes das ligas designam: A - alumínio, E - metais de terras raras (MTR), K - zircónio, L - lítio. M - manganês, W - ítrio, Z - zinco; números - a manutenção de um elemento de liga aproximada para número inteiro em percentagem.

\*\* Os testes de corrosão foram realizados através de uma técnica especial. A velocidade de corrosão foi calculada após a manutenção das amostras numa corrente de 0,9 % de cloreto de sódio a uma velocidade de fluência de 50 ml/ minuto.

A velocidade de corrosão estava definida na perda do peso da amostra e pela quantidade de magnésio, que foi excretado para a solução.

Foi feita a média dos dados das medições. Esse esquema de ensaio permite a eliminação continuada do produto de corrosão da superfície da amostra, o que altera os resultados da medição da velocidade de corrosão através do método da medição da perda de peso da amostra.

### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

Um dos objectos da invenção é o de proporcionar um novo tipo de liga de magnésio para um vasto campo de aplicações.

A liga deverá possuir uma combinação melhorada de resistência, plasticidade e resistência à corrosão, uma elevada maleabilidade à temperatura ambiente.

Esta última dá a oportunidade de obter uma determinada

forma através de métodos usuais de processamento de metais - extrusão, forja, laminagem, estiramento, etc.

Num primeiro modo de realização preferido, a invenção proporciona uma liga à base de magnésio que comprehende:

- Índio numa quantidade entre 0,1 e 4 de percentagem em massa,
- Escândio numa quantidade total entre 0,1 e 15,0 de percentagem em massa,
- Ítrio numa quantidade entre 0,1 e 3,0 de percentagem em massa,
- Metais de terras raras, excepto escândio, gadolínio ou ítrio, numa quantidade total entre 0,1 e 3,0 de percentagem em massa,
- Zircónio numa quantidade total entre 0,1 e 0,7 de percentagem em massa
- Outras impurezas inevitáveis em que o equilíbrio de até 100 % com magnésio com uma pureza de 99,98 de percentagem em massa (se apenas as impurezas metálicas são consideradas) ou superior.

De acordo com um outro modo de realização vantajoso, pode utilizar-se o gálio em vez do índio numa quantidade de 0,1 - 4,0 de percentagem em massa.

Em alternativa, o gálio pode ser utilizado juntamente ao índio numa quantidade conjunta de 0,1 - 4,0 de percentagem em massa.

De acordo com um outro modo de realização vantajoso, pode utilizar-se o gadolínio em vez do escândio, numa

quantidade de 0,1 - 15,0 de percentagem em massa.

Em alternativa, o gadolínio pode ser utilizado juntamente ao escândio numa quantidade conjunta de 0,1 - 1,0 de percentagem em massa.

De acordo com um outro modo de realização vantajoso, pode utilizar-se háfnio e/ou titânio em vez do zircónio, numa quantidade de 0,1 - 0,7 de percentagem em massa.

Em alternativa, o háfnio e/ou titânio podem ser utilizados juntamente ao zircónio numa quantidade conjunta de 0,1 - 0,7 de percentagem em massa.

De acordo com modos de realização vantajosos, o conteúdo de ferro, níquel e cobre na presente liga não deverá exceder 0,002 de percentagem em massa quando a liga é uma liga de elevada resistência à corrosão.

De acordo com modos de realização vantajosos, a presente liga de magnésio possui uma estrutura de grão fino, cuja dimensão do grão é inferior a 3 micrões.

De acordo com modos de realização vantajosos que dizem respeito a aplicações médicas, a liga da invenção não contém elementos que são toxicóforos e prejudiciais a organismos vivos, tais como, mas não limitados a: prata (Ag), alumínio (Al), berílio (Be), cádmio (Cd), crómio (Cr), mercúrio (Hg), estrôncio (Sr) e tório (Th) em concentrações iguais ou superiores a 0,001 de percentagem em massa por elemento.

Todas os modos de realização relevantes estão indicadas

acima.

### **DESCRICAO PORMENORIZADA DA INVENCAO**

Excepto se definido de forma diferente, todas as expressões técnicas e científicas aqui utilizadas têm o mesmo significado comummente entendido por um perito na técnica.

A referência de intervalos numéricos como parâmetros de avaliação inclui todos os números inteiros e, sempre que for apropriado, as frações incluídas nesse intervalo (e.g. 1 a 5 pode incluir 1, 2, 3, 4 ao referir-se, por exemplo, ao número de itens e pode também incluir 1,5, 2, 2,75 e 3,80 ao referir-se, por exemplo, a massas).

A indicação dos critérios de avaliação inclui igualmente os próprios valores indicados (e.g. de 1,0 a 5,0 inclusive).

Excepto se indicado de modo diferente, todas as percentagens, quando expressam uma quantidade, são percentagens em peso.

A tabela 1 mostra que várias ligas de magnésio possuem conjuntos essencialmente diferentes de características mecânicas e de corrosão.

Algumas delas possuem uma resistência mais elevada, enquanto outras são menos resistentes, mas mais maleáveis.

Contudo, é desejável que algumas aplicações combinem uma

elevada resistência com uma elevada plasticidade, uma elevada maleabilidade e estabilidade à corrosão à temperatura ambiente.

Um dos objectivos da presente invenção é o de proporcionar um novo tipo de liga de magnésio para um vasto campo de aplicações.

A liga deve possuir uma combinação melhorada de resistência, plasticidade e resistência à corrosão e uma elevada maleabilidade em comparação com as ligas existentes.

Uma elevada maleabilidade permite a formação de certas formas através dos métodos usuais de processamento de metais - extrusão, forjagem, laminagem, estiramento etc.

É desejável, por exemplo, desenvolver uma liga com um limite de elasticidade à temperatura ambiente superior a 210 MPa, tensão de rotura à tracção superior a 300 MPa, alongamento até à ruptura superior a 25% e uma melhor resistência à corrosão em soluções de água e cloreto de sódio relativamente à liga WE 43.

Tal como acima mencionado, a invenção proporciona uma liga à base de magnésio que compreende ou consiste em:

- Índio e/ou gálio numa quantidade entre 0,1 e 4,0 de percentagem em massa,
- Escândio numa quantidade entre 0,1 e 15,0 de percentagem em massa,
- Ítrio numa quantidade entre 0,1 e 3,0 de percentagem em massa,

- Metais de terras raras, excepto escândio, gadolínio ou ítrio numa quantidade entre
- 0,1 e 3,0 de percentagem em massa,
- Zircónio numa quantidade entre 0,1 e 0,7 de percentagem em massa
- Outras impurezas inevitáveis sendo o eqilíbrio até alcançar os 100 % em que o magnésio possui uma pureza de 99,98 de percentagem em massa ou superior (apenas as impurezas metálicas são consideradas).

De acordo com um aspecto da invenção, o magnésio é ultra puro, com um conteúdo total de impurezas de 0,02, 0,015, 0,01, 0,05, 0,03, de um modo preferido 0,02 de percentagem em massa ou menos.

O conteúdo de Fe, Ni e Cu, que influencia negativamente as características de corrosão do magnésio está geralmente presente no magnésio numa quantidade de 0,002 de percentagem em massa de cada elemento, ou menos.

De acordo com um outro aspecto da invenção, a pureza de cada elemento de liga é de 99,98 de percentagem em massa ou superior, *i.e.* cada um possui 0,02 de percentagem em massa, ou menos, de impurezas metálicas.

Os elementos que influenciam mais favoravelmente certas características da liga e que não alteram essencialmente outras características, foram escolhidos como elementos de liga base.

No caso de aplicações médicas, a nova liga não deverá conter elementos prejudiciais e tóxicos para organismos

vivos em quantidades apreciáveis, por exemplo, acima dos limites máximos de concentração biológica.

É simultaneamente desejável que a composição de uma liga contenha tais elementos que exerçam uma influência positiva num corpo vivo.

Para um outro melhoramento (além da formação de ligas) na combinação de características mecânicas e de corrosão das ligas proporcionadas, a liga utilizada deve possuir um grão ultra fino, com um tamanho de grão de 4, 3, 2, 1, micrões ou menos, de um modo preferido, 3 micrões ou menos.

A estrutura de grão especificada é criada num primeiro lingote forjado através de métodos de deformação plástica intensiva em combinação com tratamento térmico programado.

Os métodos de processamento devem ser aplicados na deformação plástica intensiva de pré-formas que proporcionam a prevalência necessária da resistência ao cisalhamento nos materiais que são processados.

A invenção, considerando os elementos da liga, discrimina o grupo de metais de terras raras (elementos com números de 57 até 71 na tabela periódica) e o ítrio e o escândio que, apesar de possuírem uma estrutura idêntica de revestimento electrónico com metais de terras raras e a semelhança de algumas propriedades químicas, devem ser distinguidos dos mesmos nas composições de ligas de acordo com a norma ASTM (devido à sua diferente influência nas ligas).

Com base nas pré-condições atrás referidas, as referências disponíveis e a própria investigação da invenção oferecem os seguintes elementos de liga para o novo tipo de ligas fabricadas à base de magnésio.

### Índio

A investigação sobre ligas de magnésio com vários componentes revelou que a adição de índio em ligas do sistema Mg-Sc-Y-MTR-Zr conduz ao refinamento abrupto do grão, durante a cristalização do mesmo.

Estabeleceu-se ainda que, devido a uma estrutura inicial de grão fino de um lingote, essas ligas que continham índio são perfeitamente deformáveis durante o subsequente processo termo-mecânico com o objectivo de um maior refinamento dos grãos.

Adicionalmente, os produtos semi-acabados recebidos (após extrusão, forjagem ou extrusão angular de canais idênticos) possuem uma maleabilidade única para ligas de magnésio: à temperatura ambiente a liga suporta (sem quebrar) deformações até 90% por estiramento (alguns passos) e até 30% por laminagem (por cada passo) sem recozimento intermédio.

Essa elevada maleabilidade é possível apenas para algumas ligas binárias Mg-Li.

Além disso, descobriu-se inesperadamente que as ligas do sistema Mg-En-Sc-Y-MTR-Zr possuem uma resistência térmica única.

A estrutura do grão dessas ligas não se altera, nem mesmo após várias horas resistindo a temperaturas de 450-470 °C.

Isto permite a deformação a quente dessas ligas sem se perderem as propriedades mecânicas alcançadas anteriormente.

Os testes mecânicos dessas ligas à temperatura ambiente também mostraram resultados muito elevados.

Dependendo de determinada composição e do tratamento termo-mecânico, obtiveram-se os seguintes resultados (para cada propriedade): carga de deformação até 300 MPa, esforço de tracção final até 400 MPa e alongamento até 29 %.

O ensaio de corrosão (o método foi descrito nas observações da Tabela 1) mostrou que a adição de índio na liga do sistema Mg-Sc-Y-MTR-Zr conduz à dupla redução dos níveis de corrosão quando comparados com os níveis de corrosão da liga WE43.

No que diz respeito às aplicações médicas, estas ligas podem ser utilizadas de modo seguro, por exemplo, em implantes, tais como stents e placas.

Os dados relativos à toxicidade e à influência comum de, por exemplo, compostos químicos de índio em humanos indicam ser seguro; o mesmo encontra-se incluído na lista dos geralmente reconhecidos como seguros (GRAS - Generally Recognized as Safe) da FDA apesar de o índio ser, por vezes, classificado como metal pesado sem função

nutritiva ou fisiológica oficialmente reconhecida.

A patente norte-americana U.S. N°. 4 591 506 mostra que o índio e os seus compostos são utilizados em composições vitamínicas ou minerais para uma grande variedade de utilizações, incluindo para o aumento dos níveis de desintoxicação do fígado.

Adicionalmente, a patente norte-americana U.S. N°. 4 182 754 mostra que o índio pode ser utilizado para normalizar a actividade da glândula tiróide.

Numa outra forma de realização preferida, o índio pode ser substituído nas mesmas quantidades por gálio que influencia de forma semelhante as propriedades da liga proporcionada.

Simultaneamente, a junção na liga de magnésio com índio e gálio é igualmente possível.

A quantidade de índio e/ou gálio presentes na liga à base de magnésio pode ser de 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5 ou 4,0 de percentagem em massa ou um valor entre quaisquer dois dos valores atrás mencionados, de um modo preferido, entre 0,1 e 4,0 de percentagem em massa.

### Escândio

De acordo com vários dados, o escândio possui um limite de solubilidade no magnésio de até 28%.

Descobertas laboratoriais mostram que a adição de

escândio ao magnésio até ao limite de até 15% proporciona a criação de uma solução sólida de Mg-Sc.

Ela aumenta a plasticidade e a resistência da liga e aumenta ligeiramente a velocidade de corrosão na solução de cloreto de sódio (a um conteúdo de escândio superior a 5%).

Relativamente a escândio com uma concentração superior (até 15%) a velocidade de corrosão de ligas Mg-Sc pode aumentar várias vezes.

O escândio é igualmente um bom modificador da estrutura do grão dos lingotes de magnésio.

De acordo com as patentes russas N°. 283 589 e N°. 569 638, as adições de escândio a ligas à base de magnésio melhoram as características da fundição, resistência à corrosão e/ou resistências mecânicas.

A precipitação da fase Mg-Sc é possível durante o processamento das ligas de magnésio a altas temperaturas com um elevado conteúdo de escândio.

Uma ligação inter-metálica muito fina, sob a forma de placas, é precipitada durante a solução e forma-se na direcção <1120> no plano basal.

As placas distribuem-se de forma não uniforme e não produzem qualquer endurecimento à temperatura ambiente quando o principal mecanismo de deformação é o deslizamento basal.

As propriedades do escândio são também exibidas pelo gadolinio; consequentemente, o escândio pode ser substituído pelo gadolinio, ou então a liga pode compreender uma mistura de escândio e gadolinio.

A quantidade de escândio e/ou gadolinio presente na liga à base de magnésio pode ser de 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15,0 de percentagem em massa, ou um valor entre quaisquer dois dos valores atrás mencionados e, de um modo preferido, entre 0,1 e 15,0 de percentagem em massa.

### Ítrio

O ítrio possui um limite de solubilidade no magnésio de cerca de 2-6% à temperatura ambiente (de acordo com várias referências).

A adição de até 3% de ítrio ao magnésio aumenta a sua resistência sem uma redução essencial da plasticidade e resistência à corrosão da liga Mg-Y.

O ítrio poderia igualmente influenciar a supressão da proliferação de células musculares lisas (prevenção da reestenose), etc.

A quantidade de ítrio presente na liga à base de magnésio pode ser de 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3,0 de percentagem em massa, ou um valor entre quaisquer dois dos valores atrás mencionados e, de um modo preferido, entre 0,1 e 3,0 de percentagem em massa.

### Metais de terras raras (MTR)

A influência dos metais de terras raras nas propriedades das ligas de magnésio depende da sua solubilidade nas ligas de magnésio e do seu ponto de fusão.

A solubilidade dos MTR no magnésio sólido vai de praticamente zero (La) até 7 % (Lu).

Os metais a partir do grupo com números nucleares de 64 (Gd) até 71 (Lu) possuem temperaturas de fusão e limites de solubilidade no magnésio superiores a metais do grupo do cério.

A formação de ligas até 3 % de MTR com o magnésio aumenta a fluência e a resistência à corrosão das mesmas.

Além disso, os metais de terras raras reduzem a microporosidade das ligas de magnésio durante a produção de um lingote inicial.

A quantidade de metais de terras raras presente na liga à base de magnésio pode ser de 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3,0 de percentagem em massa, ou um valor entre quaisquer dois dos valores atrás mencionados e, de um modo preferido, entre 0,1 e 3,0 de percentagem em massa.

### Zircónio

O Zircónio é um elemento básico conhecido que produz o refinamento do grão em ligas de magnésio durante a

fundição do lingote. O lingote de grão fino é mais facilmente exposto a deformações preliminares e subsequentes.

Como um dos modos de realização primários, o zircónio pode ser substituído por háfnio ou por titânio que exercem influências semelhantes nas propriedades de uma liga.

A quantidade total de zircónio e/ou háfnio e/ou titânio presente na liga à base de magnésio pode ter 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 ou 0,7 de percentagem em massa, ou um valor entre quaisquer dois dos referidos valores e, de um modo preferido, entre 0,1 e 0,7 de percentagem em massa.

É sabido que os materiais metálicos com estrutura de grão ultra fina (UFG) mostram níveis elevados de características mecânicas e possuem uma maior maleabilidade.

Os métodos habituais (industriais) de processos de deformação de metais produzem um tamanho de grão nunca inferior a 15-30 micrómetros; isto não é suficiente para um aumento essencial das suas características plásticas e de resistência.

O necessário aumento das propriedades dos materiais pode ser proporcionado apenas devido às estruturas de grão ultra fino em que o tamanho do grão é de 0,1 - 3,1 micrones.

Todavia, é difícil criar tais estruturas em materiais com baixa plasticidade em condições iniciais (por exemplo em

lingotes).

Os autores descobriram que a estrutura de grão ultra fino com um tamanho de grão de 0,3 - 1,0 micrões pode ser conseguida através de um método de repetida alternância entre extrusão e sedimentação num complexo com o tratamento térmico programado desses materiais não convencionais, tais como as ligas super-condutoras de berílio e nióbio-titânio.

A sua resistência é aumentada em 30% e a sua plasticidade aumenta várias vezes.

Em seguida, os métodos desenvolvidos foram aplicados a uma deformação intensiva das ligas de magnésio e de outras ligas de baixa ductilidade.

Além disso, descobriu-se que a utilização de pressão com uma elevada componente de esforço ao cisalhamento (alternância repetida de extrusão e sedimentação) em combinação com um tratamento térmico programado conduz igualmente ao efeito do refinamento essencial do grão.

É igualmente possível utilizar deformação intensiva com a alteração da direcção do fluxo dos materiais para a criação de esforço de cisalhamento durante o processamento dos materiais.

Os métodos referidos permitem a obtenção (após tratamento térmico subsequente) de tamanhos de grão e de sub-grão até 0,1 micrómetros e menos.

Essa estrutura de grão fornece simultaneamente uma

elevada plasticidade e resistência.

Isto vai proporcionar elevadas propriedades operacionais de material em qualquer design e para qualquer finalidade.

Outras realizações de qualquer forma de produto necessário (para uso prático) podem ser realizadas de acordo com qualquer um dos esquemas tecnológicos conhecidos: laminagem, extrusão, moldagem por pressão, etc.

Os inventores, com base em referências anteriores e na sua própria pesquisa, optaram, como modos de realização preferidos, pelas composições declaradas que se seguem da liga de magnésio que possuem a melhor combinação de características mecânicas anti-corrosão à temperatura ambiente e também uma elevada resistência térmica (entre as ligas conhecidas à base de magnésio).

Qualquer combinação de todos os elementos básicos de ligas seguintes quantidades (em percentagem em massa) que incluem: índio (ou gálio ou ambos) de 0,1% a 4,0%, ítrio de 0,1% a 3,0%, escândio (ou gadolínio ou ambos) de 0,1% a 15,0%, MTR, excepto escândio, gadolínio ou ítrio, de 0,1% a 3,0%, zircónio (ou háfnio ou titânio ou qualquer destas combinações) de 0,1% a 0,7%, outras impurezas inevitáveis até 1,0%, e a base da liga sendo magnésio com uma pureza de 99,98% até 100%.

O conteúdo de ferro, níquel e cobre nas ligas não deverá exceder os 0,002 de percentagem em massa por elemento.

As ligas da invenção destinadas a aplicações médicas não deverão conter quaisquer elementos tóxicos (incluindo Ag, Al, Be, Cd, Sr, Th, etc.) em quantidades apreciáveis que possam influenciar o corpo vivo.

As ligas à base de magnésio da presente invenção com vários componentes, com um tamanho de grão que não excede os 3 micrões, proporcionam uma boa maleabilidade (incluindo à temperatura ambiente), uma excelente resistência à corrosão numa solução de cloreto de sódio e uma elevada resistência térmica.

As ligas da presente invenção são preparadas, utilizando métodos padrão para a preparação de ligas à base de magnésio, tal como a descrita, por exemplo, na [Lipnitsky A.M., Morozov LV. Technologia de fundições não ferrosas. - L. Mashgiz ,1986.- 224pp].

Geralmente, a liga da invenção é preparada através da fusão directa do magnésio com os elementos especificados num forno de indução de alta frequência numa atmosfera de argon de elevada pureza e num cadiño de grafite de elevada pureza.

Para uma completa dissolução de todos os componentes, a liga é mantida no cadiño à temperatura de 700, 710, 720, 730, 740, 750, 760, 770, 780, 790, 800, 810, 820, ou 830 °C ou a uma temperatura entre dois dos referidos valores, de um modo preferido entre 760 a 780 °C.

O cadiño permanece durante 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 ou 60 minutos, ou por um período entre dois dos referidos valores, de um modo preferido, entre

10 a 20 minutos.

A liga é vertida para um molde de aço arrefecido através de um método de revestimento especial de fundo.

O lingote obtido pode ser extrudido a uma temperatura de 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390 ou 400 °C, ou a uma temperatura entre dois dos valores atrás referidos, de um modo preferido entre 330 a 370 °C.

O produto semi-acabado obtido pode ser sujeito a deformação por extrusão angular de canais idênticos.

Isto pode ser realizado a uma temperatura de 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330 ou 340 °C, ou a uma temperatura entre dois dos valores atrás referidos, de um modo preferido entre 300 a 340 °C, para um número de ciclos de extrusão.

O número de ciclos de extrusão vai depender da composição da liga, mas geralmente serão 8, 9, 10, 11, 12 ciclos, ou um número entre quaisquer dois dos valores atrás indicados, de um modo preferido, entre 6 e 8 ciclos de extrusão.

Pode haver um recozimento intermédio a uma temperatura de 400 a 460 °C, de um modo preferido a 430 °C durante 2 - 3 ciclos (até se obter uma micro-dureza de  $H_{\mu}$  de 100  $kg/mm^2$ ).

As ligas da invenção foram preparadas utilizando métodos padrão (convencionais) de fusão de ligas de Mg.

As ligas da presente invenção podem ser utilizadas em dispositivos médicos em contacto com o corpo.

Pode ser utilizada, por exemplo, como parte de um parafuso, perno, placa, agrafo, malha tubular, stent, espiral, bobina, marcador e cateter.

#### EXEMPLOS

##### Exemplo 1

A liga consiste essencialmente em magnésio com uma pureza de 99,997% com a adição de (percentagem em massa) 2,0% de índio, 5,2% de escândio, 2,4% de ítrio, 3,0% de metais de terras raras e de 0,4% zircónio.

Os conteúdos de Fe, Ni e Cu não excedem 0,002% de cada e os conteúdos de elementos e impurezas incidentais não excedem os 0,05%.

A liga foi feita durante a fusão directa do magnésio com a liga mestra previamente preparada com os elementos especificados num forno de indução de alta-frequência com uma atmosfera de árgon de elevada pureza e num cadinho de grafite de alta pureza.

Para uma total dissolução de todos os componentes, a liga foi mantida num cadinho à temperatura de 770 °C durante 15 minutos e, em seguida, foi vertida para um molde de aço arrefecido com um revestimento especial de vazamento de fundo.

O lingote obtido (50 mm de diâmetro) foi extrudido à

temperatura de 350 °C com um rácio de extrusão de 3:1.

O produto semi-acabado obtido foi sujeito a deformação por extrusão angular em canais idênticos à temperatura de 320 °C., número de ciclos de extrusão 12, com recozimento intermédio à temperatura de 430°C através de 2 - 3 ciclos (quando se alcançar uma micro-dureza de  $H_{\mu}$  de 100 kg/mm<sup>2</sup>).

As amostras foram retiradas do extrudido obtido para o ensaio de tensão à temperatura ambiente e para ensaios de resposta à corrosão (numa corrente de 0,9% de solução de cloreto de sódio e velocidade de corrente de 50 ml/min).

#### Resultados do ensaio

Propriedades mecânicas (após recozimento à temperatura de 430°C numa hora):

YS=215 MPa, UTS=290 MPa, alongamento = 25 %.

Rácio de corrosão (obtido por uma medição da perda de peso das amostras e definição quantitativa do magnésio, que passou na solução em intervalos de tempo fixos): 1,1 mg/cm<sup>2</sup>/dia.

Os resultados dos ensaios mostram que a liga de acordo com a invenção possui a melhor combinação de propriedades mecânicas e de corrosão, em comparação com as ligas de magnésio industriais mais comuns (ver Tabela 1).

#### Exemplo 2

O lingote à base de magnésio com uma pureza de 99,99%, com adição de (percentagem em massa) :

1,6% de índio, 9,0% de escândio, de 2,7% de ítrio, 2,0% de metais de terras raras e 0,5% de zircónio.

Os conteúdos de Fe, Ni e Cu não excedem os 0,002% cada e os conteúdos de outras impurezas na liga não excedem os 0,01%. O lingote foi obtido através do método especificado no exemplo 1.

O lingote foi ainda submetido a deformação por alternância dos ciclos de extrusão (o rácio da extrusão era de 5:1) e retorno ao diâmetro inicial à temperatura de 340-360°C, (número de ciclos: 5), com recozimento intermédio a uma temperatura de 400°C após cada ciclo.

As amostras foram retiradas da preparação obtida para testes mecânicos e para testes de corrosão (numa corrente de 0,9% de solução de água com cloreto de sódio a uma velocidade de corrente de 50 m/min).

#### Resultados do ensaio.

As propriedades mecânicas (após recozimento a uma temperatura de 470°C dentro de uma hora):

YS = 190 MPa, UTS = 275 MPa, alongamento = 29%. Rácio de corrosão (em corrente) era de 1,8 mg/cm<sup>2</sup>/dia.

Os resultados dos ensaios mostram que a liga de acordo com a invenção possui a melhor combinação de propriedades de deformação e corrosão e resistência satisfatória em comparação com as ligas de magnésio industriais mais comuns.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Liga à base de magnésio caracterizada por compreender:
  - Índio e/ou gálio numa quantidade total entre 0,1 e 4 de percentagem em massa,
  - Escândio e/ou gadolínio numa quantidade total entre 0,1 e 15,0 de percentagem em massa,
  - Ítrio numa quantidade entre 0,1 e 3,0 de percentagem em massa,
  - Metais de terras raras, excepto escândio, gadolínio ou ítrio numa quantidade total entre 0,1 e 3,0 de percentagem em massa,
  - Um ou mais de entre zircónio, háfnio e titânio numa quantidade total entre 0,1 e 0,7 de percentagem em massa e
  - Magnésio com pureza superior ou igual a 99,98 de percentagem em massa para equilibrar.
2. Liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por as impurezas do ferro, níquel ou cobre estarem presentes numa quantidade de 0,002, ou inferior, de percentagem em massa.
3. Liga de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada por a estrutura ser de grão ultra-fino e o grão ser de tamanho inferior ou igual a 3 micrões.
4. Liga de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada por compreender 0,001, ou menos, de percentagem em massa de um elemento toxicóforo.

5. Liga de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada por a prata (Ag), o alumínio (Al), o berílio (Be), o cádmio (Cd), o crómio (Cr), o mercúrio (Hg), o estrôncio (Sr) e o tório (Th) estarem presentes, cada um, numa quantidade de 0,001, ou menos, de percentagem em massa.
6. Dispositivo médico caracterizado por compreender uma liga como a definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.
7. Utilização de uma liga, tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada por ser servir para o fabrico de, pelo menos, parte de um dispositivo médico.
8. Parafuso médico, caracterizado por compreender uma liga, tal como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.
9. Endoprótese, caracterizada por compreender uma liga, tal como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.
10. Perno médico, caracterizado por compreender uma liga, tal como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.
11. Placa médica, caracterizada por compreender uma liga, tal como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.

12. Agrafo médico caracterizado por compreender uma liga, tal como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.
13. Rede médica tubular, caracterizada por compreender uma liga, tal como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.
14. Stent medicinal caracterizado por compreender uma liga, tal como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.
15. Bobina médica caracterizada por compreender uma liga, tal como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.
16. Marcador médico de radiografia caracterizado por compreender uma liga, tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.
17. Cateter medico, caracterizado por compreender uma liga, tal como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.

LISBOA, 30 de SETEMBRO de 2010