



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 337 919**

(51) Int. Cl.:

C22C 23/06 (2006.01)

A61L 17/00 (2006.01)

A61L 31/02 (2006.01)

A61F 2/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06008368 .0**

(96) Fecha de presentación : **23.04.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1835043**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

(54) Título: **Aleación basada en magnesio con una combinación mejorada de características mecánicas y de corrosión.**

(30) Prioridad: **18.03.2006 EP 06005592**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.04.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.04.2010

(73) Titular/es: **Acrostak Corp. BVI**
c/o Acrostak AG Stegackerstrasse 14
8409 Winterthur, CH

(72) Inventor/es: **Popowski, Youri;**
Papirov, Igor Isakovich;
Shokurov, Vladimir Sergeevitch;
Pikalov, Anatoily Ivanovitch y
Sivtsov, Sergey Vladimirovitch

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Aleación basada en magnesio con una combinación mejorada de características mecánicas y de corrosión.

5 La invención dada se refiere a aleaciones basadas en magnesio y, más claramente, a una composición y estructura de aleaciones deformables basadas en magnesio con la combinación mejorada de resistencia, deformabilidad y resistencia a la corrosión a temperatura ambiente.

10 El magnesio pertenece al grupo de metales ligeros y, desde luego, es atractivo como material de construcción. Sin embargo tiene características mecánicas más bien mediocres relacionadas con la cantidad limitada de planos de deslizamiento a la deformación plástica en una estructura cristalina de h.c.p. (empaquetamiento compacto hexagonal). Además el magnesio tiene baja resistencia a la corrosión en condiciones naturales debido a su gran actividad química. El único camino de uso práctico del magnesio es la creación de aleaciones basadas en él. Las propiedades mecánicas y de corrosión de cualquier metal dependen esencialmente de la presencia en ellos de otros elementos metálicos que
15 pueden generar diversos enlaces intermetálicos y las soluciones sólidas que pueden poner en funcionamiento varias influencias sobre las propiedades especificadas. La acción de los elementos aleantes sobre las propiedades de las aleaciones basadas en magnesio se ha investigado mucho en los sistemas binarios, pero en aleaciones multicomponente sus efectos agregados pueden parecer complejos y *a priori* impredecibles. Por tanto, la elección de los elementos aleantes y sus proporciones en una aleación son los factores a controlar.

20 Los principales elementos aleantes en las aleaciones industriales de magnesio son: aluminio, cinc, litio, ytrio, manganeso, circonio, metales de las tierras raras (RE), y sus combinaciones.

25 Las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio, así como de otras aleaciones metálicas, se controlan cambiando: una combinación del funcionamiento de mecanismos conocidos de dureza (solución sólida, consolidación por precipitación, endurecimiento por deformación, endurecimiento del contorno del grano, etc.) y mecanismos de deformación plástica debidos a la construcción de la aleación, por eso también/o cambiando un estado de la aleación (revenido). Los elementos aleantes y la estructura de la aleación también influyen simultáneamente en otras propiedades, incluida la resistencia a la corrosión. La proporción de corrosión del magnesio y de las aleaciones de magnesio depende también profundamente del grado de pureza del magnesio. Por ejemplo, en una solución acuosa de cloruro
30 sódico al 4%, una proporción de corrosión de magnesio con pureza de 99,9% en peso es cientos de veces mayor que el magnesio con pureza del 99,99% en peso, véase Timonova M.A. Korrosia I zaschita magnievix splavov. M. Metallurgija 1977, pág. 152, Rusia.

35 Además, algunas impurezas pueden cambiar un posible intervalo de solubilidad de otras impurezas. Así, la adición de aluminio a una aleación basada en magnesio incrementa la influencia de otros elementos aleantes sobre la proporción de corrosión la aleación [véase lo anterior]. La distribución de elementos aleantes e impurezas y la estructura de la combinación química que forman afectan también a la gran influencia sobre la proporción de corrosión de las aleaciones de magnesio y su uniformidad. Además la proporción de corrosión de las aleaciones de magnesio depende
40 del estado de una aleación, deformada, estabilizada y recocida completamente o en parte, etc.

Se supone que la aleación de la invención se usa principalmente en el campo de las temperaturas de 0-50°C y dentro de las aplicaciones prácticas que demandan una buena deformabilidad y mejorada resistencia a corrosión. Por tanto, el desarrollo previo en el campo de la mejora de las propiedades mecánicas y de corrosión de las aleaciones
45 de magnesio se considerará por debajo sólo en las condiciones especificadas de temperatura. Los datos sobre mejora de la resistencia, resistencia a la deformación plástica y resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio a temperaturas elevadas y altas se considerarán sólo parcialmente, aunque los autores de la invención están muy familiarizados con ellos. Es por eso por lo que aunque se mantendrá la resistencia mejorada de tales aleaciones y a temperatura ambiente, sus características plásticas en estas condiciones pueden disminuir drásticamente.

50 Más adelante, en la descripción de las propiedades de las aleaciones de magnesio, se supondrá un intervalo de temperaturas de 0 a 50°C, y los contenidos cuantitativos de los elementos de aleación en porcentaje en peso, por si no se supone otra disposición especial.

55 Actualmente se fabrican bastantes aleaciones basadas en magnesio, y sus composiciones se escogen dependiendo de aplicaciones concretas.

60 La mayor parte de las aleaciones basadas en magnesio pueden dividirse potencialmente en varios grupos, según los elementos aleantes predominantes. Estos son grupos de Mg-Li, Mg-Al, Mg-Zn y aleaciones Mg-RE, donde RE son metales de las tierras raras.

Las aleaciones se subdividen también en clases dentro de los grupos especificados, según elementos aleantes adicionales. Por ejemplo, bajo la especificación ASTM:

- 65 - Aleaciones de tipo LAE (Mg-Al-RE) están dentro del grupo de Mg-Li;
- Aleaciones de tipo: AM (Mg-Al-Mn), AZ (Mg-Al-Zn), AE (Mg-Al-RE) están dentro del grupo Mg-Al;

ES 2 337 919 T3

- Aleaciones de tipo ZK (Mg-Zn-Zr) y aleaciones ZE (Mg-Zn-RE) están dentro del grupo Mg-Zn;
- La mayor parte de las conocidas aleaciones de tipo WE (Mg-Y-Nd-Zr) están dentro del grupo Mg-RE.

5

En varias patentes se describen aleaciones de composición más compleja, que no pueden identificarse inequívocamente con una clase concreta bajo especificación ASTM. El propósito de su creación es la mejora de ciertas características de las aleaciones.

10

Las aleaciones eutécticas Mg-Li son las aleaciones de magnesio más plásticas (por ejemplo, patente n° DE 3922593, 24/01/1991. De acuerdo con el diagrama en fase binaria Mg-Li (Freeth W.E, Raynor, G. V., J. Inst. Metals 82, 575-80, 1954), hay una fase alfa HCP en una aleación con contenidos de litio de hasta 5,7%, que es característico del magnesio puro. Con contenidos en litio mayores del 10%, en una aleación prevalece la fase beta, que tiene estructura b.c.c. (cúbica centrada en el cuerpo). En este caso se incrementa la posible cantidad de sistemas deslizantes y, por eso, la formabilidad de las aleaciones. En el ensayo de tracción a temperatura ambiente el alargamiento de la aleación de

15

Mg-11Li alcanza 39% y UTS-104 MPa (en la patente de Estados Unidos n° 6.838.049).

El fallo de las aleaciones de magnesio-litio es su baja resistencia y la disminución de la resistencia a la corrosión de una aleación debido a la presencia del litio químicamente activo.

20

Las aleaciones de Mg-Li se alean además para incrementar la resistencia y la estabilidad a la corrosión. A menudo, se añaden aluminio y cinc a las aleaciones de Mg-Li para incrementar la solidez y la resistencia a la corrosión de ellas. La adición de 4-10% de aluminio y de hasta 2% de cinc conduce a una combinación bastante buena de resistencia y formabilidad de las aleaciones de Mg-Li-Al-Zn.

25

En la Master's Thesis Hsin-Man Lin "Effects of Aluminum Addition on Properties of Magnesium-Lithium Alloys", Date of Defense de 15/07/2004, se muestra que la adición de 0,6% de Al en la aleación de Mg-9Li puede "evidentemente incrementar la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión, y mantener las propiedades de alargamiento a temperaturas por debajo de 200°C y a cualquier velocidad de deformación".

30

Sin embargo, la presencia de aluminio, así como también cinc, en las aleaciones de Mg-Li disminuye su formabilidad a temperatura ambiente, que es la principal ventaja de estas aleaciones. Tales cambios son efectos desfavorables esenciales de la presencia de los elementos especificados en las aleaciones de Mg-Li.

35

También se proponen otras combinaciones de elementos aleantes en aleaciones sobre la base de Mg-Li.

En la patente JP n° 8-23057B se propone la adición de ytrio para incrementar la resistencia de la aleación de Mg-Li, pero la presencia de un elemento más activo en una aleación disminuye, además, la resistencia a corrosión de tales aleaciones.

40

En la patente de Estados Unidos n° 6.838.049 se describe "una aleación de magnesio formada a temperatura ambiente con excelente resistencia a la corrosión". Su composición incluye desde 8,0 hasta 11,0% de litio, desde 0,1 hasta 4,0% de cinc, desde 0,1 hasta 4,5% de bario, desde 0,1 hasta 0,5% de Al y desde 0,1 hasta 2,5% de Ln (una suma total de uno o más lantánidos) y desde 0,1 hasta 1,2% de Ca, siendo el resto Mg e impurezas inevitables. Los autores de la invención consideran que "el Ba forma un compuesto intermetálico ($Mg_{17}Ba_2$) con Mg. Debido a que el $Mg_{17}Ba_2$ precipita a una temperatura de 634 grados C que está cerca de 588 grados C, que es la temperatura de la reacción eutéctica de Mg-Li, pero por encima de esta temperatura de reacción, actúa como un núcleo cuando las fases alfa y beta precipitan proporcionando refinamiento y dispersión uniforme de las fases alfa y beta".

50

Sin embargo, aunque bario tiene red b.c.c. (cúbica centrada en el cuerpo), tiene una baja solubilidad en Mg y en los intermetálicos formados, lo que disminuye unas características plásticas iniciales de las aleaciones de Mg-Li.

En la patente de Estados Unidos n° 5.059.390 se propone "Una aleación de fase dual basada en aluminio que consiste esencialmente en aproximadamente 7-12% de litio, aproximadamente 2-6% de aluminio, aproximadamente 0,1-2% de metal de las tierras raras, preferiblemente escandio, hasta aproximadamente 2% de cinc y hasta aproximadamente 1% de manganeso". La aleación exhibe combinaciones mejoradas de solidez, formabilidad y/o resistencia a la corrosión.

55

En la patente JP n° 9.241.778 (16/09/1997) se propone la aleación de magnesio para uso como material de construcción. La aleación contiene hasta 40% de Li y un aditivo más de los siguientes: hasta 10% de Al, hasta 4% de Zn, hasta 4% de Y, hasta 4% de Ag y hasta 4% de RE.

60

En la patente de Estados Unidos n° 5.238.646 se propone el método de preparación de la aleación que tiene la combinación mejorada de resistencia, formabilidad y resistencia a la corrosión. La aleación especificada incluye: aproximadamente 7-12 de litio; aproximadamente 2-7% de aluminio; aproximadamente 0,4-2% de RE; aproximadamente hasta 2% de cinc; y aproximadamente hasta 1% de manganeso, y el resto de magnesio e impurezas. La pureza del magnesio tomada sobre la base de una aleación es del 99,99%. Los autores de la invención pusieron también ytrio y escandio en el grupo del metal de las tierras raras. Aunque tiene una estructura idéntica de las cubiertas electrolíticas

65

nicas externas de los átomos con los metales del grupo RE y similitud de algunas propiedades químicas, deben diferenciarse de las RE, de acuerdo con la Norma ASTM, en sus diferentes características para aleaciones.

En la patente JP nº 282165 de 2000 se propone la aleación de Mg-Li con mejorada resistencia a la corrosión. La aleación contiene hasta 10,5% de Li y magnesio con concentración de hierro ≤ 50 p.p.m., que puede lograrse “llevando a cabo la fusión de la aleación en un crisol revestido con cromo u óxido de cromo”.

Las aleaciones de Mg-Li (clases AM, AZ y AE) son del grupo de aleaciones de magnesio más extendido en la práctica. Sin embargo, aunque también muestran mejor resistencia a la corrosión y mayor solidez que las aleaciones de Mg-Li, tienen propiedades mucho menos plásticas.

Uno de los métodos de incrementar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio es disminuir el nivel de contenidos de Fe, Ni y Cu. De acuerdo con L. Duffy (Materials World. Vol. 4, pág. 127-30, 1996), la proporción de corrosión de la aleación AZ91E (ensayos de niebla salina) está en 100 veces menos que para la aleación AZ91C, debido a la superior pureza (0,1% de Cu, 0,01% de Ni, 0,3% máximo de los demás - en la aleación AZ91C y 0,015% de Cu, 0,001% de Ni, 0,005% de Fe, 0,3% máximo de los demás - en la aleación AZ91E).

En la patente de Estados Unidos nº 0129564 de 2005 se propone la aleación que contiene: de 10 a 15% de Al, 0,5 a 10% de Sn, 0,1 a 3% de Y y 0,1 a 1% de Mn, siendo el resto Mg e impurezas inevitables.

En la patente de Estados Unidos nº 6.395.224 se propone la aleación que incluye magnesio como componente principal, boro de 0,005% o más, manganeso de 0,03 a 1% y sustancialmente nada de circonio ni de titanio. Esta aleación de magnesio puede incluir, adicionalmente, aluminio de 1 a 30% de Al y/o cinc de 0,1 a 20%. Debido a las cantidades apropiadas de boro y manganeso contenidos en la aleación de magnesio, el grano de la aleación de magnesio se afina.

En la patente de Estados Unidos nº 2005 0.095.166 se propone “Aleación de magnesio termorresistente para fundición”, que incluye 6-12% de aluminio, 0,05-4% de calcio, 0,5-4% de elementos de las tierras raras, 0,05-0,50% de manganeso, 0,1-14% de estaño, y el resto son magnesio e impurezas inevitables. No se tienen resultados de los datos acerca de las características plásticas de una aleación a temperatura ambiente.

Entre las aleaciones de Mg-Zn, las más conocidas son: aleaciones de clase ZK (magnesio-cinc-circonio), con buena durabilidad y plasticidad a temperatura ambiente; aleaciones de clase ZE (magnesio-cinc-RE), con una durabilidad media; aleaciones de la clase ZH (magnesio-cinc-torio), con elevado límite elástico a temperatura ambiente en estado estabilizado (T5). Las aleaciones de magnesio, que contienen torio, no se fabrican actualmente, debido a su ligera radio-actividad.

En la patente de Estados Unidos nº 6.193.817, de 2001, se propone una aleación de base magnesio para una fundición a presión elevada (HPDC), que proporciona una buena resistencia a la deformación plástica y a la corrosión, comprende: al menos 91% de magnesio; 0,1 a 2% de cinc; 2,1 a 5% de un componente metálico de las tierras raras; y 0 a 1% de calcio.

Las aleaciones de tipo WE (Mg-Y-Nd-Zr) son las más conocidas entre las aleaciones de Mg con RE. Estas aleaciones poseen bastante buena formabilidad y resistencia incrementada a la corrosión. De acuerdo con la especificación del fabricante (Magnesium Elektron Ltd., Manchester, Inglaterra) el alargamiento de la aleación ELEKTRON WE43 CASTINGS pueden lograr 17% a temperatura ambiente y la proporción de corrosión es igual a 0,1-0,2 mg/cm²/día (ensayo de niebla salina ASTM B117) o 0,1 mg/cm²/día (ensayo de inmersión en agua de mar). Sin embargo, la deformabilidad de su aleación es insuficiente en muchos casos, y la dispersión experimental de las características mecánicas de lingotes WE43 es muy elevada: alargamiento 2-17% (valor medio es 7%, datos del fabricante sobre la base de 215 muestras). Aleación deformada (extruída, forjada) y termo-amenazada WE 43 muestra una plasticidad más estable pero inferior a temperatura ambiente de hasta 10% (estado T5, T6).

Para el incremento de su capacidad de trabajo se proponen varios cambios en la composición de las aleaciones Mg-RE.

En la patente de Estados Unidos nº 6.767.506 de 27/07/2004 se proponen “Aleaciones de magnesio resistentes a alta temperatura” que contienen al menos 92% de magnesio, 2,7 a 3,3% de neodimio, 0,0 a 2,6% de ytrio, 0,2 a 0,8% de circonio, 0,2 a 0,8% de cinc, 0,03 a 0,25% de calcio y 0,00 a 0,001% de berilio. La aleación puede contener además hasta 0,007 de hierro, hasta 0,002% de níquel, hasta 0,003% de cobre y hasta 0,01 de silicio e impurezas eventuales.

El interés de las aleaciones de tipo WE, en lo que se refiere a un material de construcción de resortes intravasculares de recipiente, se ha incrementado en los últimos años. Por ejemplo, en la patente de Estados Unidos nº 098108 de 2004 se propone fabricar una endoprótesis vascular, que comprende una estructura portadora que contiene un material metálico. Este material metálico contiene una aleación de magnesio de la siguiente composición: magnesio: >90%, ytrio: 3,7-5,5%, tierras raras: 1,5-4,4% y el resto: <1%. Esencialmente, esta composición corresponde a la aleación WE43. Sin embargo, debido a insuficiente plasticidad de tal aleación, los autores de la invención tuvieron simultáneamente que ofrecer un nuevo diseño del resorte intravascular, que proporciona su capacidad de trabajo a características prácticas inferiores de la aleación propuesta.

ES 2 337 919 T3

Hay algunas patentes más que son similares a la antes mencionada y que tienen los mismos autores de la invención. Por ejemplo, la patente EP-A-1-632 255 (BIOTRONIK V1 PATENT AG) describe una aleación basada en magnesio para prótesis en el extremo, que consiste en % en peso: de 2,0 a 5,0% de RE (de los que 1,5-3,0% es neodimio), de 3,5 a 4,5% de ytrio, de 0,3 a 1,0% de circonio, así denominado resto (impurezas y Zn y Li preferidos) y el resto es magnesio.

De las características mecánicas (ensayo de tracción, temperatura ambiente) y de la proporción de corrosión de las aleaciones más difundidas basadas en magnesio, tomadas de varias fuentes accesibles, se dan resultados en la Tabla 1.

TABLA 1

Aleación	YS (límite elástico), MPa	UTS, MPa	Alargamiento,	Proporción de la corrosión	Tratamiento, estado
WE43	195	280	10	0,1 mg/cm ² /día (inmersión en agua de mar) 0,1-0,2 mg/cm ² /día (ensayo de niebla salina ASTM B 117)	Extruído, T5
WE43	180	300	10	-	Forjado, T5
WE43	190	270	10	2,6 mg/cm ² /día*	Extruído, T6
AZ 91D	150	230	3	<0,13 mg/cm ² /día (ensayo de niebla salina ASTM B 117)	Lingote, F
AZ91E	90	275	15		Lingote, T4

ES 2 337 919 T3

AM 60B	130	220	6-5	<0,13 mg/cm ² /día ASTM B 117 ensayo de niebla salina	Lingote, F
AZ 61	230	310	16		Deformado, F
ZK 60	295	360	12		Deformado, T5
AM 160	130	220	8		Lingote, F
Mg-11Li	-	105	39		Lingote, F
Aleación de la invención, Ejemplo 1	240	320	25	2,1 mg/cm ² /día*	Deformado, recocido (H ₂)
Aleación de la invención, Ejemplo 2	210	290	29	2,9 mg/cm ² /día*	Deformado, recocido (H ₂)

Los ensayos del comportamiento de la corrosión se llevaron a cabo por la técnica especial: en una corriente de solución de agua de cloruro sódico al 0,9%. La velocidad de la corriente de vapor fue de 50 m/min. La proporción de corrosión se determinó por la pérdida de peso de la muestra y a través de la cantidad de magnesio, pasado por una solución que lava la muestra. Los datos de las medidas se promediaron. Tal esquema de ensayo permite, continuamente, el lavado de los productos de corrosión de la superficie de la muestra que, por ejemplo, altera los resultados de la proporción de corrosión estudiando por un método de medida de la pérdida de peso de la muestra.

Los caracteres en los títulos de las aleaciones designan: A - aluminio, E - tierra rara (RE), K - circonio, L - litio, M - manganeso, W - ytrio, Z - cinc y las cifras - los contenidos de los elementos de la aleación en porcentaje aproximados a un número entero.

La Tabla 1 muestra que varias aleaciones de magnesio tienen diferentes combinaciones de características mecánicas y de corrosión. Una tiene superior resistencia, otras son menos resistentes, pero son más deformables. Sin embargo, para aplicaciones responsables, es deseable combinar alta resistencia y alta plasticidad preservando suficiente nivel de resistencia a la corrosión.

El propósito de la presente invención es la creación de nuevas aleaciones basadas en magnesio con una combinación mejorada (en comparación con la existente) de resistencia y plasticidad en preservación de baja resistencia a la corrosión, característico de aleaciones de los tipos WE y AZ. Por ejemplo, es deseable crear una aleación con límite elástico (YS) mayor de 200 MPa, resistencia a la tracción de aproximadamente 300 MPa y mayor, alargamiento mayor de 22% y una proporción de corrosión de aproximadamente 0,1 mg/cm²/día (ensayo de inmersión en agua de mar) a temperatura ambiente.

Sobre la base de los datos disponibles acerca de la influencia de varios elementos aleantes y sus compuestos (cantidad, estado, distribución, etc.) en las propiedades de magnesio y los propios experimentos llevados a cabo, los autores de la invención han aceptado las siguientes precondiciones para el desarrollo de una aleación propuesta.

1. El magnesio tomado como una base de una aleación debería tener gran pureza. Los contenidos totales de impureza no deberían ser mayores de 0,005%, sin tener en cuenta los contenidos de Fe, Ni y Cu. Los contenidos de estos elementos, comunican la influencia más desfavorable sobre las características de corrosión del magnesio, deberían ser limitados a no más del 0,001% de todos.

2. La aleación debería contener elementos aleantes en las cantidades, que no superen su solubilidad en magnesio sólido, de acuerdo con los diagramas de fase binaria conocidos.

3. La pureza de los elementos aleantes no debería ser inferior a 99,98% (solo se consideran impurezas metálicas).

4. Los autores de la invención han escogido elementos aleantes básicos, que mejoran apreciablemente una de las características de la aleación en la combinación considerada (resistencia, plasticidad, resistencia a la corrosión) y que influyen de forma mínimamente desfavorable en otras propiedades de la invención.

5. Para fines médicos, la aleación de la invención no debería contener, en cantidades apreciables, los elementos que comunican una influencia desfavorable en el organismo del ser humano o del animal (Zn, Th, Sr, Cd, Al, etc.).

6. Es necesario añadir en la aleación los elementos que afectan modificando la influencia (grano-refino) en su estructura y proporcionan un tamaño de grano en el lingote inicial no mayor de 10 micrómetros.

7. Para una mejora adicional (además de la aleante) en una combinación de las características mecánicas y de corrosión de la aleación propuesta, se sugiere usar en un estado de grano ultrafino con el tamaño medio de grano no mayor de 3 micrómetros. La estructura de grano especificada puede ser creada procesando un lingote inicial o un trozo extruido de forma preliminar con la aplicación del método desarrollado por los autores de la invención de deformación plástica intensiva programada en una combinación con tratamiento de calentamiento programado [Physicheskie metallovedenie beryllium, I. Papirov, G. Tikhinsky, 1968, Atomizdat, Moscú, Rusia]. Los métodos de procesado con presión de la preforma deberían ser aplicados para este propósito, que será proporcionando uso corriente de los esfuerzos de torsión o de cizalla en un material manipulado.

En base a lo anteriormente mencionado, los autores de la invención han escogido los elementos aleantes siguientes para la aleación basada en magnesio de la invención dada.

El escandio tiene un límite de solubilidad en magnesio sólido de aproximadamente 29%. De acuerdo con los descubrimientos en el laboratorio de los autores de la invención, la adición de escandio en el magnesio dentro de los límites de hasta 8% proporciona la creación de solución sólida Mg-Sc que incrementa su plasticidad y resistencia. En el intervalo de concentración de escandio de 3 a 8%, la proporción de corrosión de la aleación de Mg-Sc en solución acuosa de cloruro sódico se incrementa ligeramente. La precipitación de la fase Mg-Sc es posible durante el procesado a alta temperatura de aleaciones de magnesio con grandes contenidos de escandio. Sin embargo, el muy débil enlace intermetálico en la forma de las placas, formado en una dirección $\langle 1120 \rangle$ en un plano basal, es distribuido de forma no uniforme y no hace ningún endurecimiento a temperatura ambiente cuando el principal mecanismo de deformación es deslizamiento básico [Buch F., Mordike B.: *Microstructure, Mechanical Properties and Creep Resistance of Binary Magnesium Scandium Alloys*. In: Magnesium 97 (Eds. Aghion, E., Eliezer, D.), MRI, Beer Sheva 1998, pág. 163-168].

Además el escandio también es el modificador fuerte de la estructura de grano de los lingotes de magnesio.

El ytrio tiene el límite de solubilidad en magnesio de aproximadamente 2% a temperatura ambiente. La adición de hasta 3% de ytrio en magnesio incrementa la resistencia de una aleación sin una reducción esencial de su plasticidad y de su resistencia a la corrosión.

La influencia de los metales de las tierras raras (RE) sobre las propiedades de las aleaciones de magnesio depende de su solubilidad en ellas y de su temperatura de fusión. La solubilidad de las RE en magnesio sólido cambia desde prácticamente cero (La) hasta 7 por ciento (Lu). Los metales del grupo con números atómicos de 64 (Gd) hasta 71 (Lu) tienen temperaturas de fusión y límites de solubilidad en magnesio superiores que los metales del grupo de cerio. La introducción de hasta 3% de una RE refractaria en una aleación de magnesio eleva la resistencia a la deformación plástica y a la corrosión de una aleación, y reduce la microporosidad de la aleación multicomponente en su fusión.

Circonio, como es bien conocido, es un elemento básico, que aplasta el tamaño del grano en las aleaciones de magnesio durante la producción de un lingote. El lingote de grano fino está expuesto más fácilmente a deformación de forma preliminar y posterior.

De acuerdo con los objetivos anteriores, los autores de la invención proponen la aleación basada en magnesio que tiene la combinación mejorada de características mecánicas y de corrosión a temperatura ambiente de acuerdo con las reivindicaciones.

La aleación de la composición especificada se obtiene por fusión directa de magnesio con aleación master preparada de forma preliminar de los elementos aleantes especificados en un horno de inducción de alta frecuencia en atmósfera de argón de gran pureza y en crisol de grafito de gran pureza. El fundido se vierte en un molde de acero refrigerado con un enfriado especial por un método de colada en el fondo.

El lingote preparado adicionalmente se somete a tratamiento con presión por el método desarrollado por los autores de deformación plástica intensiva programada (por ejemplo, por extrusión angular de canal diferente) a temperaturas

ES 2 337 919 T3

de 250-350°C en combinación con el tratamiento con calefacción programada. Para conseguir una microdureza H_{μ} de más de 110 kg/mm², la preforma se somete a un recocido a una temperatura de 270-320°C.

La preforma preparada por el método anteriormente establecido se somete, adicionalmente, a la recepción de diseños industriales habituales de láminas, varillas, alambres, tubos, etc., para producir los productos finales.

Por ejemplo, el material de aleación está bien cualificado para resortes intravasculares. El material de aleación tiene la capacidad de una deformación deseada con relación a una aplicación específica.

Además el tamaño de grano es ajustable para sintonizar con las características de resistencia.

Ejemplos de realizaciones preferidas

Ejemplo 1

La aleación consiste en: magnesio con la adición de 4,2% de escandio, 2,4% de ytrio, 3,0% de tierra rara y 0,4% de circonio. Los contenidos de Fe, Ni y Cu no superaban el 0,001% en total, los contenidos de elementos secundarios e impurezas no superaba el 0,005%.

La aleación se obtuvo por fusión directa de magnesio con aleación master preparada de forma preliminar de los elementos especificados en un horno de inducción a alta frecuencia en una atmósfera de argón de gran pureza en un crisol de grafito de gran pureza.

Para una completa disolución de todos los componentes, la aleación se colocó en crisol a una temperatura de 720°C dentro de 30 minutos y después se vertió en un molde de acero refrigerado con un enfoscado especial mediante un método de cola en el fondo.

El lingote obtenido (diámetro de 50 mm) se extruyó a temperatura de 340°C con una proporción de extrusión de 3:1.

El producto semi-terminado obtenido se ha sometido a deformación por extrusión angular de diferente canal a temperatura de 320°C, número de ciclos de extrusión - 12, con un recocido intermedio a temperatura de 275°C a través de 2-3 ciclos (para conseguir una microdureza H_{μ} de 110 kg/mm²).

Las muestras se han cortado del extrudado obtenido recibido para ensayo de tracción a temperatura ambiente y ensayos para el comportamiento frente a la corrosión (en una corriente de solución acuosa de cloruro sódico al 0,9%. La velocidad de la corriente era de 50 m/min).

Resultados de los ensayos

Las propiedades mecánicas (después del recocido a temperatura de 320°C en una hora): YS = 240 MPa, UTS = 320 MPa, alargamiento=25%.

La proporción de corrosión (se obtenía por medida de la pérdida de peso de las muestras y definición cuantitativa de magnesio, que ha pasado en una solución, a través de los intervalos de tiempo fijados) - 2,1 mg/cm²/día.

Los resultados de los ensayos muestran que la aleación de la invención con la composición especificada tiene la mejor combinación de propiedades mecánicas y de corrosión en comparación con las aleaciones industriales más extendidas del magnesio (véase la Tabla 1).

Ejemplo 2

El lingote sobre la base de magnesio con la adición de 10,0% de escandio, 1,4% de ytrio, 2,0% de tierra rara (principalmente gadolinio) y 0,5% de circonio se obtuvo por el método especificado en el ejemplo 1.

Después de que el lingote se había sometido a deformación por la alternancia de ciclos de extrusión con proporción de extrusión de 2,5:1 y estampar hasta diámetro inicial (un ciclo) a temperaturas de 300-340°C, número de ciclos-5, con un recocido intermedio a temperatura de 275°C.

Las muestras se han cortado de la preparación obtenida para los ensayos mecánicos y para los ensayos de corrosión (en una corriente de solución acuosa de cloruro sódico al 0,9%. La velocidad de la corriente era de 50 m/min).

Resultados de los ensayos

Las propiedades mecánicas (después del recocido a temperatura de 290°C en una hora): YS = 210 MPa, UTS = 290 MPa, alargamiento = 29%. Proporción de corrosión (en corriente) - 2,9 mg/cm²/día.

ES 2 337 919 T3

Los resultados de los ensayos muestran que la aleación de la invención de la estructura especificada tiene la mejor combinación de propiedades de deformabilidad y de corrosión con una resistencia satisfactoria en comparación con las aleaciones industriales de magnesio más extendidas (véase la Tabla 1).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 337 919 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una aleación basada en magnesio extraído de un lingote con una mejor combinación de las propiedades mecánicas y de corrosión, consistiendo dicha aleación en (en % en peso):
- 1-10% de escandio,
- hasta aproximadamente 3% de ytrio,
- 10 1-3% de elementos de las tierras raras,
- 0,1-0,5% de circonio,
- no más de 0,001% de cada uno de hierro, níquel y cobre,
- 15 no más de 0,0001% de cada uno de los tóxicos, radioactivos y peligrosos para un organismo vivo de los elementos aluminio, cadmio, estroncio, torio y cinc,
- menos del 0,005% de otras impurezas metálicas,
- 20 y el resto de magnesio.
2. La aleación de la reivindicación 1 usada en un estado de grano ultra fino con el tamaño medio no mayor de 3 micrómetros.
- 25 3. La aleación de las reivindicaciones 1 ó 2 usadas para láminas, varillas, alambre, tubos, etc., para producir los productos finales.
- 30 4. La aleación de las reivindicaciones 1 ó 2 usadas para producir productos médicos y dispositivos usados *in vivo*.
5. La aleación especificada en cualquiera de las reivindicaciones previas usadas para producir resortes intravasculares.
- 35 6. Un resorte intravascular fabricado de la aleación de al menos una de las reivindicaciones previas.