

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 184**

51 Int. Cl.:

A61L 27/04 (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01)
C22B 26/22 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
C22C 23/00 (2006.01)
C22F 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2010 E 10157201 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 2246074**

54 Título: **Método para producir componentes de magnesio o aleación de magnesio con sinterización**

30 Prioridad:

27.04.2009 DE 102009019041

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

21.05.2015

73 Titular/es:

**HELMHOLTZ-ZENTRUM GEESTHACHT
ZENTRUM FÜR MATERIAL- UND
KÜSTENFORSCHUNG GMBH (100.0%)
Max-Planck-Strasse 1
21502 Geesthacht, DE**

72 Inventor/es:

**WOLFF, MARTIN;
EBEL, THOMAS y
HORT, NORBERT**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 536 184 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

Método para producir componentes de magnesio o aleación de magnesio con sinterización

5 La presente solicitud se refiere a un proceso para producir componentes que consisten en magnesio o aleación de magnesio por sinterización. Hasta la fecha, no ha sido posible producir componentes que consisten en magnesio o aleación de magnesio por sinterización con una resistencia utilizable, en particular una resistencia a la compresión utilizable, y un módulo de elasticidad utilizable.

10 Los componentes de este tipo serían deseables, por ejemplo, como materiales de implante biocompatibles y/o biodegradables. La desventaja de materiales de implante biocompatibles existentes, tal como aleaciones de acero o titanio, es que tiene un módulo de elasticidad y valor de densidad considerablemente mayores que el material óseo. Por tanto, el implante se puede desprender. Un problema adicional de estos materiales de implante es que el implante metálico no se biodegrada por sí mismo en el cuerpo, y el implante se tiene que eliminar mediante una
15 operación.

Para mejorar la eliminabilidad, los implantes metálicos conocidos también tienen superficies lisas. Sin embargo, estos son desventajosos si el tejido óseo tiene que crecer en el implante para proporcionar estabilización mejorada de la región de transición.

20 Un proceso para producir componentes de una aleación de magnesio, tal como implantes, que se conoce del documento US-A-2009/0081313.

25 Debido a su baja resistencia comparados con materiales de implante metálicos, los materiales de implante poliméricos biorreabsorbibles y/o biodegradables, tal como los hechos de polilactidas, solo se pueden usar en campos de aplicación donde el material se somete a una pequeña cantidad de carga.

30 Es un objeto de la presente invención proporcionar un componente que sea adecuado como material de implante biocompatible, tenga un módulo de elasticidad que se adapte al material óseo junto con suficiente resistencia, y al que se pueda impartir una superficie porosa y también un proceso para producir dicho componente. Al mismo tiempo, los materiales de implante también deben ser biorreabsorbibles y/o biodegradables.

35 Un objeto adicional de la invención es producir un componente que consiste en magnesio o una aleación de magnesio por sinterización, este componente tiene un resistencia utilizable, tal como resistencia a la compresión, y un módulo de elasticidad utilizable, de modo que este componente es adecuado como material de implante biocompatible, por ejemplo, en forma de tornillos, alfileres, pernos, ganchos y/o placas.

40 El objeto se alcanza mediante un proceso para producir componentes que consisten en magnesio o aleaciones de magnesio por sinterización, proceso en el que

un compacto en verde que consiste en polvo de magnesio y/o un polvo de aleación de magnesio y, si es apropiado, un constituyente de aleación adicional, se produce primero de todo, el compacto en verde se transfiere a un crisol de sinterización interno, el crisol de sinterización interno se coloca en un crisol de sinterización externo,
45 el crisol de sinterización interno que se ha colocado en el crisol de sinterización externo se rodea con un material desgasificador ("getter") que es capaz de unir gases y/o impurezas, el crisol de sinterización externo con el crisol de sinterización interno insertado en él y el material desgasificador se calienta a la temperatura de sinterización, y el crisol de sinterización externo con el crisol de sinterización interno insertado en él y el material desgasificador se deja enfriar después de que el compacto en verde se haya sinterizado para producir el componente que
50 consiste en magnesio o aleación de magnesio.

55 Los materiales de partida, tal como el polvo de magnesio, polvo de aleación de magnesio y/o una mezcla en polvo, preferiblemente se comprimen con una presión de 50 a 125 MPa, y más preferiblemente de 75 a 100 MPa.

60 Un factor decisivo para sinterizar exitosamente el magnesio o la aleación de magnesio o cualquiera de una mezcla en polvo de magnesio es el uso de un material desgasificador. En el contexto de la presente invención, un material desgasificador es un material que es capaz de unir gases y/o impurezas durante el proceso de sinterización. El material desgasificador preferido es magnesio, en particular polvo de magnesio.

65 El material desgasificador preferiblemente rodea el crisol de sinterización interno que se ha colocado en el crisol de sinterización externo. Con preferencia particular, el crisol de sinterización interno que se ha colocado en el crisol de sinterización externo está completamente envuelto por el material desgasificador. Alternativamente, es posible seleccionar una denominada "disposición de crisol de sinterización en laberinto", en cuyo caso las potenciales impurezas, tal como oxígeno, primero tienen que pasar completamente a través del lecho de material desgasificador antes de que alcancen la región del crisol interno. En el caso de una "disposición de crisol de sinterización en

laberinto”, es posible para una pluralidad de crisoles de sinterización internos ser colocados uno sobre otro, separados por bases intermedias, y estos crisoles están preferiblemente cubiertos por una manga soporte y mantenidos por una retorta.

- 5 El crisol de sinterización interno y/o externo puede estar hecho de cualquier material que pueda soportar las temperaturas de sinterización. Con preferencia particular, el crisol de sinterización interno y/o externo están producidos de acero, preferiblemente acero sin aleación.

10 El componente consiste en magnesio o una aleación de magnesio. La aleación de magnesio es preferiblemente una aleación de magnesio-calcio, preferiblemente con un contenido en calcio de hasta el 1,5% en masa, más preferiblemente del 0,2 al 1,0% en masa, lo más preferiblemente del 0,6 al 0,8% en masa. Un componente que consiste en tal aleación de magnesio-calcio se puede producir, por ejemplo, usando magnesio en combinación con hidruro de calcio o magnesio en combinación con una aleación maestra de magnesio-calcio como materiales de carga en una cantidad apropiada. Los ejemplos para la producción de una aleación de magnesio-calcio (MgCa1) usando un hidruro de calcio o una aleación maestra de magnesio-calcio son como sigue:

- 15 (a) $Mg (98,9\%) + CaH_2 (1,1\%) \rightarrow MgCa1 (hi)$
 (b) $Mg (98,8\%) + MgCa82 (1,2\%) \rightarrow MgCa1 (eu)$
 (c) $Mg (85,5\%) + MgCa7 (14,5\%) \rightarrow MgCa1 (al)$

20 Reduciendo la cantidad de hidruro de calcio o de aleación maestra magnesio-calcio, se obtienen aleaciones de magnesio-calcio que tienen un contenido en calcio de menos del 1% en masa.

25 Los componentes que consisten en una aleación de magnesio-calcio de hasta el 1,5% en masa, preferiblemente de hasta el 1% en masa, lo más preferiblemente de hasta el 0,8% en masa, son preferidos a componentes que consisten en magnesio puro. Las pruebas comparativas han mostrado que estas aleaciones tienen una elasticidad y resistencia que están muy mejoradas comparadas con el magnesio puro.

30 Las aleaciones maestras que se pueden usar ventajosamente para producir los componentes según la invención, que consisten en aleación de magnesio-calcio son las aleaciones de magnesio-calcio eutécticas MgCa16 o MgCa82 o una aleación de magnesio-calcio que tiene un contenido en calcio de menos del 16,2% en masa.

35 Además, también es posible producir otras aleaciones de magnesio, tal como WE43 (itrio al 4%, elementos de tierras raras al 3%, el resto magnesio) o W4 (itrio al 4%, el resto magnesio), por sinterización, como por el proceso según la invención. Con preferencia, estas aleaciones según la invención también se usan en ingeniería médica.

40 La sinterización preferiblemente tiene lugar en una atmósfera de gas protector o al vacío. El gas protector preferido es argón. La sinterización preferiblemente tiene lugar a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del magnesio. La temperatura de sinterización preferida es de 600°C a 642°C. La velocidad de calentamiento de temperatura ambiente a la temperatura de sinterización es preferiblemente de 0,1 a 20 K/min, más preferiblemente de 1 a 10 K/min, lo más preferiblemente de 3 a 6 K/min. La sinterización preferiblemente dura durante 4 a 64 horas. Una extensión adicional del tiempo de sinterización puede mejorar adicionalmente las propiedades de resistencia de las muestras. El posterior enfriamiento preferiblemente debe tener lugar tan rápidamente como sea posible, pero también es posible simplemente apagar el horno. Sin embargo, es ventajoso que el material desgasificador se mantenga en el gas protector o al vacío durante tanto tiempo que ya no pueda encenderse.

La invención se explica mediante los ejemplos que siguen, en los que:

50 La figura 1: es una vista transversal de un crisol de sinterización externo que tiene un crisol de sinterización interno (No. 3) colocado en el mismo y tres compactos en verde introducidos en los crisoles de sinterización, sin que esté presente material de desgasificación,

55 La figura 2: es una vista transversal de un crisol de sinterización externo que tiene dos crisoles de sinterización internos colocados en el mismo y tres compactos en verde introducidos en cada uno de los crisoles de sinterización internos, donde un crisol de sinterización interno (No. 1) está completamente envuelto por material desgasificador y un crisol de sinterización adicional (No. 2) está parcialmente rodeado por material desgasificador,

60 La figura 3: muestra la compresión [%] como una función de la resistencia a la compresión [MPa] de las tres muestras No. 1, No. 2 y No. 3,

La figura 4: muestra la compresión [%] como una función de la resistencia a la compresión [MPa] de magnesio puro (producido por el proceso según la invención) y una aleación de MgCa0,6 (asimismo producida por el proceso según la invención),

65 La figura 5: es una vista transversal de una “disposición de crisol de sinterización en laberinto”, donde una pluralidad de crisoles de sinterización se organizan uno sobre otro, se mantienen por una manga soporte y están rodeados por

una retorta. Aquí, la disposición se selecciona de modo que las impurezas en la región del crisol externo primero tienen que pasar a través del material desgasificador antes de que alcancen la región del crisol interno.

Ejemplo 1:

5 Se comprimieron un total de doce compactos en verde que consisten en polvo de magnesio. Cinco compactos en verde de magnesio se colocaron en un crisol de sinterización interno (crisol de sinterización No. 1), cuatro compactos en verde de magnesio más se colocaron en un crisol de sinterización interno (crisol de sinterización No. 2), y por último tres compactos en verde de magnesio más se colocaron en un crisol de sinterización interno (crisol de sinterización No. 3). El crisol de sinterización No. 3 se colocó en un crisol de sinterización externo, y sin rodear de material desgasificador (véase la figura 1). El crisol de sinterización No. 1 se colocó asimismo en un crisol de sinterización externo y se envolvió por completo por polvo de magnesio como material desgasificador, el crisol de sinterización No. 2 se colocó por encima del crisol de sinterización No. 1 y se añadió polvo de magnesio como material desgasificador hasta que el crisol de sinterización No. 2 estaba solo rodeado -no completamente envuelto- por material de sinterización (véase la figura 2). Todos los compactos en verde se sinterizaron en un horno de sinterización en una atmósfera de argón durante 64 horas a 630°C.

La figura 3 muestra la compresión [%] como una función de la resistencia a la compresión [MPa] de las tres muestras No. 1, No. 2 y No. 3. Se puede ver en la figura 3 que la muestra No. 3 (sinterizada sin material desgasificador) tiene una compresión muy baja en la rotura. El material también tiene baja elasticidad. Por otra parte, las muestras sinterizadas usando un material desgasificador muestran una alta compresión en la rotura y valores de elasticidad sobresalientes, la muestra No. 1 (sinterizada con envuelta completa por material desgasificador) tiene los mejores valores.

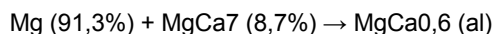
	Resistencia a la compresión [MPa]	Límite de elongación al 0,2% [MPa]	Módulo de elasticidad [GPa]	Compresión a la rotura [%]	Porosidad residual [%]
Muestra No. 1	167 ± 4,5	35 ± 4	8 ± 3	26 ± 4	14 ± 1
Muestra No. 2	57 ± 4,6	18 ± 1	2,5 ± 0,5	20 ± 3	22 ± 1
Muestra No. 3	30 ± 1	13,5 ± 6	1,2 ± 0,3	11 ± 1	24 ± 0,3

Ejemplo 2:

Se comprimieron compactos en verde que consistían en polvo de magnesio y mezclas de magnesio con hidruro de calcio o de aleaciones de magnesio-calcio en las siguientes proporciones con 100 MPa:

- Mg (98,9%) + CaH₂ (1,1%) → MgCa1 (hi)
- Mg (98,8%) + MgCa82 (1,2%) → MgCa1 (eu)
- Mg (85,5%) + MgCa7 (14,5%) → MgCa1 (al)

Por último, se comprimieron compactos en verde que consistían en polvo de magnesio y una aleación de magnesio-calcio en las siguientes proporciones:



Los compactos en verde de magnesio o compactos en verde de aleación de magnesio se colocaron en un crisol de sinterización interno. El crisol de sinterización interno se colocó en un crisol de sinterización externo, y se rodeó completamente con material desgasificador. Todos los compactos en verde se sinterizaron en un horno de sinterización en una atmósfera de argón durante 64 horas a 630°C.

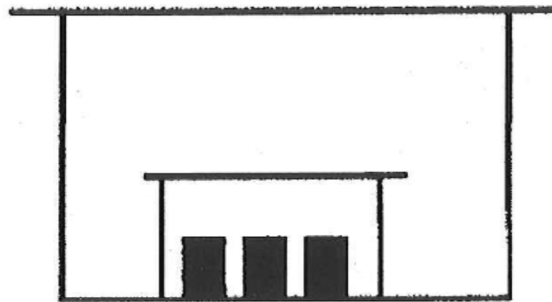
La tabla 1 muestra los valores para la resistencia de cada una de las aleaciones de magnesio-calcio comparada con magnesio puro y con material de moldeo MgCa0,6.

	Resistencia a la compresión [MPa]	Límite de elongación al 0,2% [MPa]	Módulo de elasticidad [GPa]	Compresión a la rotura [%]	Porosidad residual [%]
Mg puro	184 ± 7	36,2 ± 2,6	6,2 ± 2,1	26,7 ± 2,7	13,6 ± 0,4
MgCa1 (hi)	217	58,4	8,8	20,6	8,0 ± 0,3
MgCa1 (eu)	236 ± 18,6	59,6	4,1	23,4	9,7 ± 0,2
MgCa1 (al)	255	69,4	5,9	25,5	2,1 ± 0,2
MgCa0,6 (al)	283,7 ± 1,5	65,6 ± 4,4	8,6 ± 1,6	29,6 ± 0,5	1,4 ± 0,2
MgCa0,6 (moldeo)	273,2 ± 6,1	114,4 ± 15,1	44,5 ± 0,8	-	-

La figura 4 muestra la compresión [%] como una función de la resistencia a la compresión [MPa] de magnesio puro y de la aleación MgCa0,6, cada una de las cuales se produjeron según el ejemplo 2.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir componentes que consisten en magnesio o aleación de magnesio por sinterización, proceso en el que
 5 un compacto en verde que consiste en polvo de magnesio y/o polvo de una aleación de magnesio y, si es apropiado, un constituyente de aleación adicional se produce primero de todo,
 el compacto en verde se transfiere a un crisol de sinterización interno,
 10 el crisol de sinterización interno se coloca en un crisol de sinterización externo,
 el crisol de sinterización interno que se ha colocado en el crisol de sinterización externo se rodea con un material desgasificador que es capaz de unir gases y/o impurezas,
 15 el crisol de sinterización externo con el crisol de sinterización interno insertado en él y el material desgasificador se calienta a temperatura de sinterización, y
 el crisol de sinterización externo con el crisol de sinterización interno insertado en él y el material desgasificador se deja enfriar después de que el compacto en verde se haya sinterizado para producir el componente que consiste en magnesio o aleación de magnesio.
2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado en que** el constituyente de aleación adicional se selecciona del grupo que consiste en hidruro de calcio o una aleación maestra de magnesio-calcio.
- 25 3. Proceso según la reivindicación 2, **caracterizado en que** la aleación maestra de magnesio-calcio contiene del 2 al 17% en masa de calcio.
4. Proceso según la reivindicación 2, **caracterizado en que** la aleación maestra de magnesio-calcio contiene aproximadamente del 70 al 90% en masa de calcio.
- 30 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el compacto en verde se produce en una atmósfera de gas protector.
- 35 6. Proceso según la reivindicación 5, **caracterizado en que** el gas protector usado es argón.
7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el material desgasificador es magnesio.
- 40 8. Proceso según la reivindicación 7, **caracterizado en que** el material desgasificador es polvo de magnesio.
9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el material desgasificador envuelve por completo el crisol de sinterización.
- 45 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** la temperatura de sinterización es de 600°C a 642°C.
11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** la sinterización dura durante 4 a 64 horas.
- 50 12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** la velocidad de calentamiento es de 0,1 a 20 K/min.
13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** se produce un componente a partir de una aleación de magnesio que contiene del 0,1 al 1% de calcio.
- 55



No.3

FIG. 1

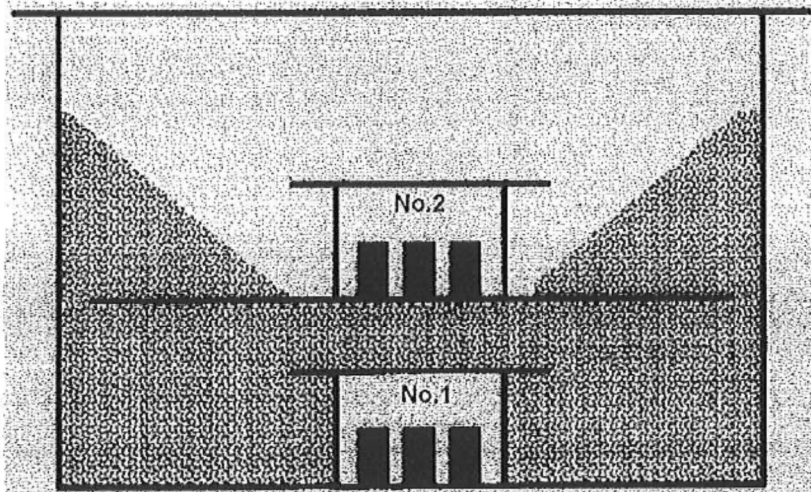


FIG. 2

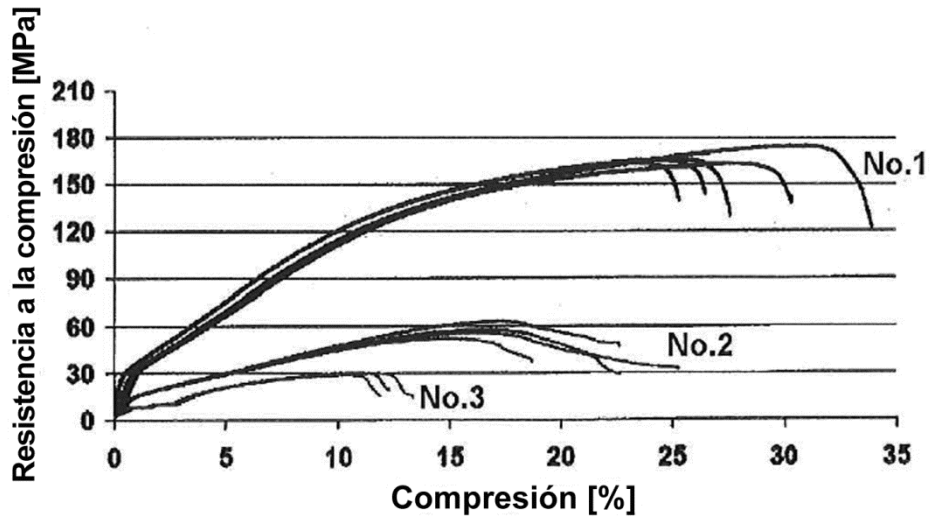


FIG. 3

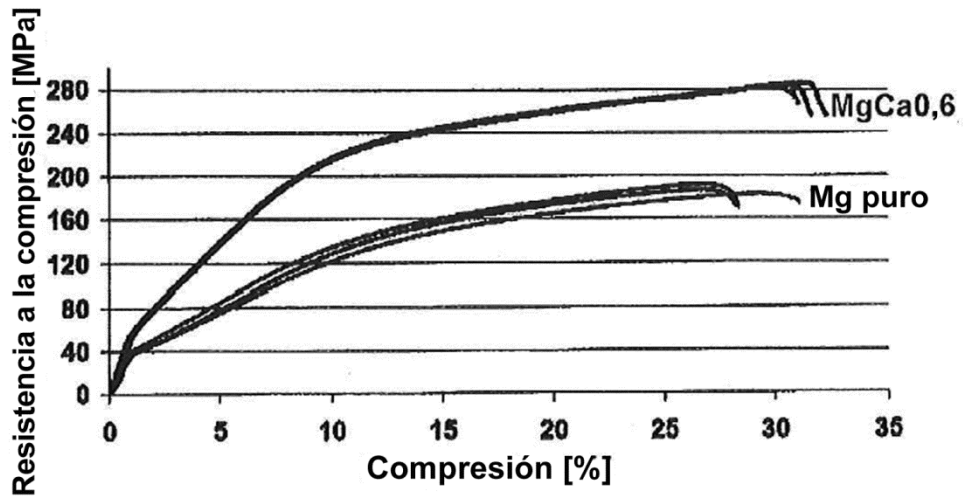


FIG. 4

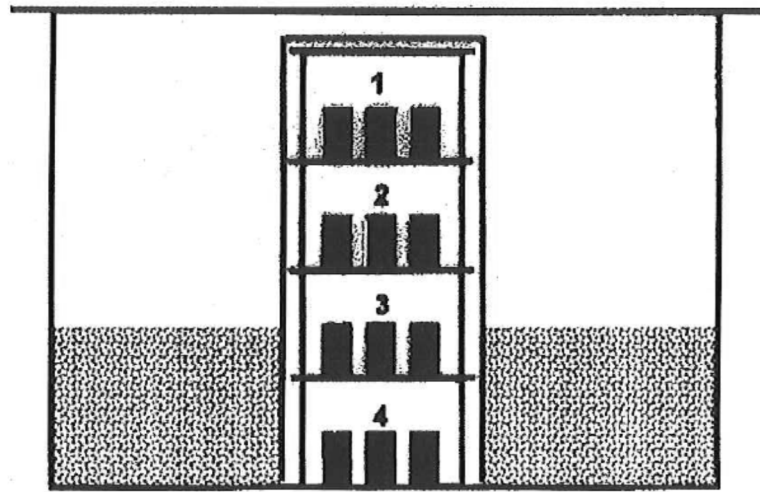


FIG. 5