

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 086**

51 Int. Cl.:

C22F 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05755493 .3**

96 Fecha de presentación: **25.05.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1784269**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2007**

54 Título: **Procedimiento para fabricar hilo de aleación de titanio con propiedades mejoradas**

30 Prioridad:
22.07.2004 US 895885

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.07.2012

73 Titular/es:
**FMW COMPOSITE SYSTEMS, INC.
1200 W. BENEDUM INDUSTRIAL DRIVE
BRIDGEPORT, WV 26330, US**

72 Inventor/es:
**HANUSIAK, William M.;
FIELDS, Jerry L.;
HAMMOND, Vincent Harold y
GRABOW, Robert Lewis**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 385 086 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

Procedimiento para fabricar hilo de aleación de titanio con propiedades mejoradas.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de hilo de aleación de titanio y, más en particular, a un procedimiento tal en el que se añaden materiales en forma de partículas discontinuas, precipitadas, de un material de refuerzo de TiB, posiblemente también TiC, a la aleación y se trata de acuerdo con un procedimiento nuevo y mejorado en el que se mejora el refuerzo del mismo mediante los materiales en forma de partículas.

Antecedentes de la invención

10 [Se han indicado procedimientos en la bibliografía en que una aleación común de titanio, Ti-6Al-4V, se ha reforzado y mejorado mediante la adición de materiales en forma de partículas de TiB y/o TiC (véase el documento US-A-4 731 115). Esto es significativo porque la aleación Ti-6Al-4V se utiliza extensamente en aplicaciones aeroespaciales y es una de las más asequibles. Las mejoras que permiten la extensión del intervalo de aplicación útil de tales aleaciones sin impacto de coste significativo tienen gran interés en la comunidad de diseño aeroespacial. En los procedimientos indicados, se produjo moldeado de Ti-6Al-4V añadiéndose adiciones de TiB y/o TiC a la masa fundida antes del moldeado. Estas adiciones disuelven la masa fundida y recristalizan durante el enfriamiento para formar un refuerzo continuo en una variedad de tamaños. Los artículos compactados por compactación isostática en caliente (HIP) y extrusión han demostrado resistencia a la tracción y módulo de tracción mejorados dependiendo de las concentraciones de adiciones de TiB y/o TiC.

20 Los resultados indican que las mejoras en las propiedades están relacionadas con la cantidad de refuerzo discontinuo creado y con el tamaño de los cristales de refuerzo resultantes. Es decir, es deseable tener el contenido de refuerzo tan alto como 40% en volumen y que el tamaño del refuerzo esté en el intervalo de tamaño ultrafino. En los procedimientos conocidos, sin embargo, el contenido de refuerzo por encima de un pequeño porcentaje está fundamentalmente en la fracción de tamaño más grande con amplia variabilidad en la distribución de tamaños y se exagera el desplazamiento a refuerzos de tamaño mayor ya que el contenido de refuerzo aumenta hacia los niveles más deseables entre 20 y 40% en volumen. Este es el resultado de granos grandes que eliminan granos más pequeños durante el moldeado o procedimiento de fabricación y es aparentemente inherente en tales procedimientos. Esta limitación inhibe seriamente la capacidad total del potencial del titanio reforzado de manera discontinua.

25 El procedimiento nuevo y mejorado de la presente invención no está sometido a estas desventajas y posee ventajas no posibles con el uso de procedimientos previamente usados o conocidos.

30 El documento US-A-5 141 566 desvela un procedimiento para producir un hilo de aleación de titanio.

Sumario de la invención

35 El procedimiento de la presente invención, que se define en la reivindicación 1, se refiere a la fabricación de hilo de aleación de titanio adecuado para aplicación a materiales compuestos para hilo/fibra, que comprende en general las etapas de formar la aleación deseada vía moldeado de un lingote o atomización de gases; forjar en caliente para crear una química y microestructura uniformes; conformar a varilla o arrollamiento, por ejemplo, de aproximadamente 5,08 mm (0,2 pulgadas) de diámetro y estirar en frío a hilo, por ejemplo, de aproximadamente 0,127 mm (0,005 pulgadas) de diámetro.

40 Lo más específicamente, un procedimiento preferido comprende la formación de polvo de aleación de titanio por atomización de gases a partir de una masa fundida rica en boro; consolidar el metal en polvo a forma de barra usando compactación isostática en caliente (HIP) con una presión de 34,5 MPa a 310,3 MPa (5.000 a 45.000 psi), por ejemplo, 103,4 MPa (15.000 psi), y una temperatura de 898,9°C a 954,4°C (1.650°F a 1.750°F) hasta consolidación total, permaneciendo aún por debajo de los beta transistores para evitar el crecimiento de los granos y la segregación de fronteras de grano; la reducción en caliente a 815,5°C a 1.148,9°C (1.500°F a 2.100°F), por ejemplo, 954,4°C (1.750°F), para reducir la barra a varilla o forma arrollada y realizar la rotura inicial de los granos de TiB mayores; y estirado en frío y recocido a aproximadamente una reducción del 10 a 20 por ciento por pase para evitar el agrietamiento. Según el procedimiento de la presente invención una frecuencia mejorada de etapas de recocido en condiciones de muy poco oxígeno sirve para aliviar el endurecimiento del trabajo y también recristaliza los granos de TiB a un tamaño refinado con alineamiento con el eje del hilo. Este procedimiento nuevo y mejorado permite la fabricación de hilo de aleación de titanio fino con logro simultáneo de contenido de refuerzo de TiB alto y tamaño de grano del refuerzo pequeño. Se pueden usar otros materiales de refuerzo tales como TiC, sólo o junto con TiB.

Descripción de la realizaciones preferidas

55 El procedimiento de la presente invención se ha desarrollado para conseguir fundamentalmente refuerzo de grano fino incluso para contenido en refuerzo alto por la combinación de precipitación de refuerzo y un procedimiento de

fabricación de hilos nuevo y mejorado. La práctica de tratamiento típico de hilos finos adecuada para aplicación a materiales compuestos de hilos/fibras, tal como se describen en la Patente de EE.UU. Nº 5.763.079, consiste en cuatro operaciones principales, es decir, formación de la aleación deseada por moldeado de un lingote, forjado en caliente para crear una química y microestructuras uniformes, formación en caliente a varilla (o arrollamiento) de aproximadamente 5,08 mm (0,2 pulgadas) de diámetro, y estiramiento en frío a hilo de aproximadamente 0,005 pulgadas de diámetro. Son necesarias operaciones intermedias de recocido durante el estiramiento en frío para aliviar las tensiones residuales y restablecer ductibilidad para más estirado. Este procedimiento de conformación del hilo básico se diseña para conseguir reducción del área por conformación en caliente, extrusión en caliente y finalmente estirado en frío en las menores operaciones y las menores roturas que afectarían a las longitudes continuas.

Según la presente invención, se ha descubierto que el procedimiento de estirado de los hilos se puede diseñar o modificar para controlar el desarrollo microestructural además de la finalidad de base de reducción del área. El procedimiento de estirado de los hilos de la presente invención puede conseguir microestructuras mejoradas en aleaciones difíciles que no se puede conseguir por ningún otro procedimiento conocido y se desarrolló para la finalidad de producir una aleación de Ti-6Al-4V reforzada de manera discontinua con el logro simultáneo de alto contenido en TiB y pequeño tamaño de grano de refuerzo.

El presente procedimiento para formar hilos puede comenzar con un fundido de aleación de Ti-6Al-4V a partir de una masa fundida rica en boro. El TiB precipitará durante el enfriamiento pero la velocidad de enfriamiento permitirá mayor crecimiento de grano de TiB, que no es deseable. Para comenzar con la mejor microestructura, se usa de preferencia un metal en polvo formado por atomización de gases a partir de una masa fundida rica en Boro más bien que un fundido. El procedimiento de formación de polvo emplea enfriamiento más rápido que fundido y es menos probable producir granos de TiB grandes. En este procedimiento, se prepara un lingote uniforme composicionalmente usando técnicas metalúrgicas en polvo para evitar el crecimiento del grano y potencial para segregación química inherente en el procedimiento de fundido. El polvo de aleación de metal producido a partir de aleación de Ti-6Al-4V rica en boro se conforma primero en caliente en una barra compatible en tamaño con el equipo de conformación de hilos industrial disponible... la barra se enrolla en caliente en varilla o arrollamiento con un diámetro de aproximadamente 5,08 mm (0,2 pulgadas), y la varilla o arrollamiento se transfiere después a las operaciones de estirado en frío.

Se ha descubierto que la selección de condiciones de tratamiento de estirado en frío correctas da como resultado un hilo fino de diámetro pequeño dúctil y un desarrollo exitoso de la microestructura de hilo deseada, es decir, altas concentraciones y granos finos. La ejecución de este procedimiento mejorado requiere consideración de condiciones de tratamiento críticas en cada operación. La reducción del área de estirado en frío debe ser suficiente para trabajar en frío las varillas de diámetro pequeño al núcleo en cada pase para mantener la uniformidad microestructural por la sección transversal. La reducción en área no debe ser excesiva, sin embargo, para evitar la fractura, formación de microagrietamiento o huecos dentro de la varilla o arrollamiento ya que se reduce en diámetro. La presencia de los granos de TiB grandes en las fases iniciales de estirado en frío hace al material susceptible de formación de microagrietamientos y huecos en la región de los granos de TiB grandes. Este equilibrio entre reducción del área y evitación de formación de microagrietamientos y huecos es más difícil en el comienzo de la secuencia de reducción cuando están presentes los granos de TiB más grandes y la ventana de tratamiento se expande ya que el tamaño de grano de TiB se reduce.

El procedimiento de estirado en frío de la presente invención sirve para romper los granos de TiB grandes sin formación de microagrietamientos o huecos perjudiciales. Se ha descubierto que la adición de etapas de recocido frecuentes para aliviar el endurecimiento del trabajo también recristalizará los granos de TiB para un tamaño refinado con alineamiento con el eje de los hilos. Se han utilizado etapas de recocido en el procedimiento de estirado de hilos conocido pero menos frecuentemente y durante periodos de tiempo más cortos. La frecuencia mejorada de recocidos según la presente invención mejora el requerimiento de recocido en condiciones de muy poco oxígeno para evitar la pérdida excesiva de material superficial debido a contaminación de oxígeno y captación intersticial de oxígeno por la metalurgia de hilos que puede interferir con el procedimiento de refinado de TiB. De acuerdo con esto, el presente procedimiento permite la fabricación de hilo de aleación de titanio fino con el logro simultáneo de alto contenido en refuerzo y pequeño tamaño de grano del refuerzo.

Según una realización preferida del procedimiento de la presente invención, un polvo de aleación aceptable es polvo esférico atomizado de los gases con una composición de Ti-6Al-4V-1.7B en un intervalo de tamaños de malla de menos de 35 a malla de más de 270. Un contenido intersticial aceptable se encontró que era oxígeno menor que 1.500 ppm. Este polvo de calidad se ha usado para fabricar paneles de material compuesto y se conoce que proporciona química y microestructura uniformes. La consolidación del metal en polvo a forma de barra se basa en procedimientos encontrados exitosos para paneles de material compuesto. Por ejemplo, se ha determinado que se requiere una herramienta de consolidación que no contamine, tal como acero suave desgasificado al vacío o aleaciones de titanio convencionales. La consolidación en una barra se consigue usando compactación isostática en caliente (HIP) con una presión de 34,5 MPa a 310,3 MPa (5.000 psi a 45.000 psi), por ejemplo, 103,4 MPa (15.000 psi), y una temperatura de 898,9°C a 954,4°C (1.650°F a 1.750°F). Estas condiciones sirven para conseguir la consolidación total y mantenerse aún con seguridad por debajo de los beta transistores para evitar el crecimiento de

5 los granos y la segregación de fronteras de grano. La operación de reducción en caliente a 815,5°C a 1.148,9°C (1.500°F a 2.100°F), por ejemplo, 954,4°C (1.750°F), sirve para reducir la barra a forma de arrollamiento o varilla y realizar la rotura inicial para los granos de TiB mayores. Se ha determinado que aproximadamente una reducción en caliente de 50:1 en la sección transversal es eficaz para romper los granos de TiB grandes principales. El estirado en frío posterior debe impartir suficiente trabajo en frío por el espesor de la varilla o arrollamiento y el recocido debe aliviar el endurecimiento del trabajo sin crecimiento del grano. Se ha determinado que aproximadamente una reducción del 10 por ciento por pase es necesaria para asegurar suficiente uniformidad de empeoramiento en frío y evitar la formación de microagrietamientos y huecos durante las etapas de estirado en frío iniciales desde la condición de diámetro de 5,08 mm (0,2 pulgadas). Las reducciones en área pueden aumentar a aproximadamente 10 15 por ciento por pase por el punto medio en el procedimiento de reducción del área transversal y son posibles reducciones de área de aproximadamente 20 por ciento al final del procedimiento de reducción del área. El recocido a aproximadamente 648,9°C a 1.093,3°C (1.200°F a 2.000°F), por ejemplo, 954,4°C (1.750°F) durante 1 hora en gas inerte con enfriamiento de gas inerte forzado es suficiente para eliminar endurecimiento del trabajo, recristalizar el TiB y evitar crecimiento del grano. Se realiza recocido a intervalos que corresponden a una reducción acumulada en área transversal del 50 por ciento. 15

El procedimiento descrito anteriormente de la presente invención produce aleación de Ti-6Al-4V con refuerzo de TiB de grano fino en concentraciones que oscilan desde 1 a 50 por ciento en volumen con alineación del refuerzo a lo largo del eje del hilo. Se ha encontrado que este procedimiento es eficaz con una amplia variedad de aleaciones de titanio, tales como aleación Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, aleación Ti-6Al-4Sn-4Zr-1Nb-1Mo-0,2Si, aleación Ti-3Al-2,5V, 20 aleación Ti-10V-2Fe-3Al, aleación Ti-5Al-2,5 Sn y aleación Ti-8Al-1Mo-1V. También es eficaz con otros refuerzos discontinuos precipitados tales como TiC. El procedimiento puede utilizar un molde de lingote de una masa fundida rica en Boro, pero el riesgo inherente de formación de microagrietamiento y huecos sería mayor debido al mayor crecimiento de los granos de TiB que resulta de un moldeado en frío retardado. Las reducciones de área extremadamente altas inherentes al procedimiento de formación de los hilos con condiciones de reducción y recocido adecuadamente controladas producen hilo de aleación de titanio de alta realización que no se pueden 25 producir por ningún otro procedimiento metalúrgico conocido.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir hilo de aleación de titanio reforzado, que comprende:
 - formar un polvo de aleación de titanio por atomización de gases a partir de una masa fundida rica en boro;
- 5
 - consolidar el polvo de aleación de titanio con calor y presión en un lingote con granos de refuerzo de TiB discontinuo precipitado, en el que dicha consolidación es por compactación isostática en caliente a una presión de 34,5 MPa a 310,3 MPa y una temperatura de 898,9°C a 954,4°C;
 - conformar en caliente el lingote a una temperatura de 815,5°C a 1.148,9°C, produciendo una reducción en caliente 50:1 en área transversal, para reducir el lingote a forma de varilla o arrollamiento y para romper y reducir el tamaño de los granos de TiB;
- 10
 - estirar en frío la varilla o arrollamiento en operaciones sucesivas para hilo de diámetro reducido;
 - recocer el hilo periódicamente a intervalos que corresponden a una reducción acumulada de área transversal del 50% durante una hora en gas inerte con enfriamiento de gas inerte forzado, para aliviar endurecimiento del trabajo y recristalizar los granos de TiB para reducir el tamaño de los mismos.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho polvo es polvo atomizado de los gases con una composición de Ti-6Al-4v-1,7B en un intervalo de tamaño menor que la malla 35, de mayor que la malla 270, con un contenido intersticial de oxígeno menor que 1.500 ppm.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha compactación isostática en caliente es a una presión de 103,4 MPa.
- 20 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha conformación en caliente es a una temperatura de 954,4°C.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho estiramiento en frío se realiza periódicamente para reducir el tamaño del hilo a una velocidad de aproximadamente 10 por ciento para cada operación de estirado durante la primera mitad de reducción acumulada de la reducción de diámetro deseada.
- 25 6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la velocidad de reducción de diámetro aumenta a 15 por ciento para cada operación de estirado en el punto medio de reducción acumulada de la reducción de diámetro y a 20 por ciento previamente al final de la reducción de diámetro.