

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 354**

51 Int. Cl.:

**C22C 23/04** (2006.01)

**C22C 23/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2011** **E 11152827 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013** **EP 2481825**

54 Título: **Aleación de magnesio que contiene metales de tierras raras**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.09.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HUANG, YUANDING;  
PENG, QIUMING;  
HORT, NORBERT y  
KAINER, KARL ULRICH**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 423 354 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**

Aleación de magnesio que contiene metales de tierras raras

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a aleaciones de magnesio de solución sólida de fase única para forja y moldeado con altas propiedades mecánicas, formabilidad y resistencia a la corrosión.

**Antecedentes**

- 10 Las aleaciones de magnesio no se han aceptado ampliamente por los fabricantes de automóviles. La mayoría de las barreras técnicas que impiden a las aleaciones de magnesio sus aplicaciones generalizadas surgen de la baja ductilidad y tenacidad a bajas temperaturas, y pobres resistencia a la corrosión y a la fluencia a altas temperaturas. Sus productos comerciales actuales suelen fabricarse por moldeado mediante inyección a alta presión. El uso de aleaciones de magnesio para forja está limitado debido a su pobre formabilidad y resistencia a la corrosión.

- 15 Será necesario mejorar la formabilidad a baja temperatura de las aleaciones de magnesio para forja con el fin de obtener una mayor aceptación de estas aleaciones en la industria. La baja ductilidad y la baja tenacidad se deben a la naturaleza intrínsecamente frágil de la estructura cristalina hexagonal compacta. Otro problema que dificulta la aceptación de las aleaciones de magnesio para forja es su pobre resistencia a la corrosión.

La mayoría de las aleaciones comerciales de magnesio para forja pertenecen a la serie magnesio-aluminio (Mg-Al) y magnesio-cinc (Mg-Zn). La serie magnesio-tierras raras (Mg-RE, del inglés rare earth) desarrollada más tarde tal como WE43 (Mg-4,1Y-2,2Nd-1Hf-0,5Zr) y WE54 (Mg-5,2Y-1,7Nd-1,7Hf-0,4Zr) no se aceptó por la industria debido a su alto precio que surge del alto contenido de elementos de tierras raras.

- 20 Los documentos YAMADA KENTARO et al. "Precipitate microstructures of high strength Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloys", 1 Enero de 2006, ADVANCED MATERIAL RESEARCH, páginas 417-420, ISSN: 6680, y HONMA et al., "Effect of Zn additions on the age-hardening of Mg-2,0Gd-1,2Y-0,2Zr alloys", ACTA MATERIALIA, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 55, n° 12, 8 Junio de 2007, páginas 4137-4150, ISSN: 1359-6454 describen aleaciones de magnesio que contienen Gd e Y.

- 25 Las aleaciones de la serie de magnesio-aluminio son las más comúnmente usadas en aplicaciones de forja por su relativa facilidad de extrusión y adecuadas propiedades mecánicas, pero sufren de una pronunciada asimetría en el comportamiento elástico y de una ventana de procesamiento relativamente estrecha. Debido a la menor temperatura eutéctica 437 ° C para las aleaciones de magnesio-aluminio, se seleccionan temperaturas de procesamiento en caliente normalmente por debajo de 350 °C y no tan altas velocidades de procesamiento. Si se eligen temperaturas elevadas de más de 350 °C con altas velocidades de procesamiento, las fases eutécticas se disolverán de nuevo, dando lugar a la aparición de la fisuración en caliente y a la mala calidad superficial de los productos. Además, hasta ahora, los métodos para refinar las microestructuras en bruto de las aleaciones de magnesio-aluminio no son satisfactorios, y no están ampliamente aceptados por la industria.

- 35 Debido a que la serie magnesio-zinc no contiene aluminio, su microestructura en bruto se puede refinar efectivamente mediante la adición de circonio. Sin embargo, estas aleaciones de magnesio-cinc todavía tienen aplicaciones muy limitadas debido a que son susceptibles a la microporosidad durante el moldeado. La adición de cinc en el magnesio incrementa la susceptibilidad a la rotura en caliente. Además, debido al alto contenido de cinc, se consideró que estas aleaciones son difíciles de soldar.

- 40 Por lo tanto, en la actualidad sólo la aleación AZ31 (Mg-2,9Al-0,8Zn) se usa en la industria en un grado significativo. Sin embargo, la aleación AZ31 (Mg-2,9Al-0,8Zn) exhibe algunos problemas con la recristalización durante el trabajo en caliente, y no tiene suficientes propiedades mecánicas y de corrosión.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es desarrollar nuevas aleaciones de magnesio con alta resistencia a la corrosión y formabilidad usando un concepto innovador en el diseño de aleaciones.

**Compendio de la invención**

- 45 En consecuencia, la presente invención proporciona una aleación de magnesio como se define en la Reivindicación 1.

**Descripción detallada de la invención**

- 50 Los efectos del fortalecimiento de las tierras raras en las aleaciones de magnesio anteriores se han explicado por dos mecanismos, el fortalecimiento por precipitado y el fortalecimiento por solución sólida. El fortalecimiento por precipitado, especialmente el endurecimiento por envejecimiento, se ha subrayado para mejorar las propiedades mecánicas. Sin estar ligado a teoría alguna, se cree que en las aleaciones de la presente invención, se evita el fortalecimiento por precipitado, y el fortalecimiento por solución sólida es el principal mecanismo que mejora las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio según la presente invención.

Se cree además que el fortalecimiento por solución sólida depende de los contenidos de los elementos de aleación en la matriz de magnesio, y de la diferencia en el radio atómico entre los elementos de aleación y el magnesio de tal modo un alto contenido de elementos de aleación y una gran diferencia en el radio atómico aumenta el efecto del fortalecimiento por solución sólida.

5 Además, se ha encontrado que existe un efecto sinérgico debido a la interacción de los diferentes elementos de tierras raras. Con el mismo contenido total de elementos de tierras raras en la aleación de magnesio, la mejora en las propiedades mecánicas es mayor cuando están presentes dos elementos diferentes de tierras raras en comparación con la mejora lograda con la presencia de sólo un elemento de tierras raras.

10 Además, la adición de elementos de tierras raras puede purificar la masa fundida durante el moldeo. La adición de elementos de tierras raras puede eliminar impurezas, tales como hidrógeno, oxígeno, cloro, etc. Además, estos elementos interactúan con elementos como hierro, cobalto, níquel o cobre durante la fusión, y estos elementos se eliminan mediante la formación de compuestos intermetálicos que precipitan en la parte inferior del lingote. La disminución de las impurezas en la matriz también contribuye a la mayor resistencia a la corrosión.

15 Preferiblemente, la aleación de magnesio de la presente invención comprende además un elemento seleccionado del grupo que consiste en Zr, Ca, Zn, y mezclas de los mismos. La corrosión bajo tensión de las aleaciones de magnesio se podría aliviar mediante la adición de circonio (Zr) y de elementos de tierras raras. El circonio (Zr) se puede usar como un elemento para disminuir la fisuración por corrosión bajo tensión.

Las aleaciones de magnesio según la presente invención no contienen aluminio; por lo tanto, su microestructura en bruto se puede refinar eficazmente mediante la adición de circonio o calcio.

20 En principio, los elementos de tierras raras de la tabla periódica se pueden clasificar dos grupos: elementos de tierras raras ligeros y elementos de tierras raras pesados. En cada grupo, los elementos de tierras raras tienen propiedades químicas y físicas similares. Debido a las propiedades similares del itrio y del escandio a las de los elementos de tierras raras pesados, y para los fines de la presente invención, Y e Sc se tratan como si fueran elementos de tierras raras pesados. Los elementos de tierras raras ligeros incluyen samario, lantano, cerio, neodimio, y praseodimio, y los elementos de tierras raras pesados incluyen gadolinio, itrio y disprosio. Además de los tres últimos elementos de tierras raras mencionados, se añaden preferiblemente circonio y/o calcio como refinador de grano.

El contenido total de tierras raras se mantiene por debajo de 5 % en peso, principalmente por razones económicas. El contenido de calcio y/o circonio refinador de grano está preferiblemente en el intervalo de 0,05-0,6 % en peso.

30 Los procesos de fabricación de las aleaciones de magnesio según la presente invención no están restringidos. Las aleaciones se pueden preparar mediante moldeo a presión, moldeo permanente, moldeo con enfriamiento, procesos semi-sólidos, moldeo en continuo o moldeo en continuo por rodillos gemelos.

Las aleaciones de magnesio según la presente invención exhiben excelente ductilidad a temperatura ambiente con un valor de aproximadamente 25 %.

35 Los ensayos de tracción muestran que la aleación bruta  $Mg_{0,4}Gd_{0,4}Y_{0,4}Dy_{0,2}Zr$  y  $Mg_{0,4}Gd_{0,4}Y_{0,4}Dy_{0,2}Zn_{0,2}Zr$  muestran excelente ductilidad. El alargamiento es más de 20 %, que es mucho mayor que el de la aleación AZ31. Estas dos aleaciones han mostrado una buena deformabilidad.

#### Breve descripción de los dibujos

40 Las anteriores y otras características y ventajas de la invención serán más fácilmente evidentes a través de los siguientes ejemplos, y con referencia a los dibujos adjuntos, donde:

- Figura 1 compara la microestructura óptica de las aleaciones para moldeo investigadas ((a) Mg, (b)  $Mg_{0,4}Y$ , (c)  $Mg_{0,4}Gd_{0,4}Y$ , (d)  $Mg_{0,4}Gd_{0,4}Y_{0,4}Dy$ , (e)  $Mg_{0,4}Gd_{0,4}Y_{0,4}Dy_{0,2}Zr$ , (f)  $Mg_{0,4}Gd_{0,4}Y_{0,4}Dy_{0,2}Zn$ , (g)  $Mg_{0,4}Gd_{0,4}Y_{0,4}Dy_{0,2}Ca$ , (h)  $Mg_{0,4}Gd_{0,4}Y_{0,4}Dy_{0,2}Zn_{0,2}Zr$  y (i) AZ31);
- Figura 2 muestra el tamaño de grano, la dureza y las propiedades de corrosión de las aleaciones investigadas;
- Figura 3 muestra las propiedades de tracción de las aleaciones para moldeo en bruto seleccionadas; y
- Figura 4 muestra la situación microestructural y la microsegregación de los elementos de aleación.

#### Ejemplos

50 Se seleccionaron tres elementos de tierras raras con alta solubilidad en magnesio; gadolinio, itrio, disprosio para desarrollar las aleaciones de magnesio de solución sólida de fase única. La Tabla 1 muestra las composiciones de las aleaciones investigadas. Se incluye una aleación convencional,  $Mg_{3}Al_{1}Zn$  (AZ31), para comparación.

Todas las aleaciones se prepararon por solidificación en zona. En la Figura 1 se muestran sus microestructuras ópticas. El tamaño promedio de grano disminuye con el incremento en el contenido de tierras raras. En comparación con el gadolinio y el disprosio, el elemento itrio es el elemento más eficaz para disminuir el tamaño de grano. Los

tamaños promedio de grano de las aleaciones E y H que contienen circonio son 55  $\mu\text{m}$  y 67  $\mu\text{m}$ . El tamaño promedio de grano de Mg-3Al-1Zn (AZ31) es 480  $\mu\text{m}$ .

Tabla 1. Composiciones nominales de las aleaciones investigadas

| Aleaciones                     | Composición (porcentaje en peso, % en peso) |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                | Mg  | Gd  | Y   | Dy  | Zn  | Al  | Zr  | Ca  |
| A-Mg puro                      | 100   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| B-Mg0,4Y                       | Bal*  | -   | 0,4 | -   | -   | -   | -   | -   |
| C-Mg0,4Gd0,4Y                  | Bal   | 0,4 | 0,4 | -   | -   | -   | -   | -   |
| D-Mg0,4Gd0,4Y0,4Dy             | Bal   | 0,4 | 0,4 | 0,4 | -   | -   | -   | -   |
| <u>E-Mg0,4Gd0,4Y0,4Dy0,2Zr</u> | Bal   | 0,4 | 0,4 | 0,4 | -   | -   | 0,2 | -   |
| F-Mg0,4Gd0,4Y0,4Dy0,2Zn        | Bal   | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | -   | -   | -   |
| G-Mg0,4Gd0,4Y0,4Dy0,2Ca        | Bal   | 0,4 | 0,4 | 0,4 | -   | -   | -   | 0,2 |
| H-Mg0,4Gd0,4Y0,4Dy0,2Zn0,2Zr   | Bal   | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | -   | 0,2 | -   |
| I-AZ31                         | Bal   | -   | -   | -   | 1,0 | 3,0 | -   | -   |

Bal. Siendo el resto magnesio

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Una aleación de magnesio que consiste en (a) Mg; (b) 0,5 % en peso a menos de 5,0 % en peso de al menos dos elementos seleccionados del grupo que consiste en Y, Gd, y Dy; y (c) opcionalmente, Zr, Ca y/o Zn; en donde el contenido, en base al peso total de la aleación, de cada uno de dichos elementos Y, Gd, y Dy, si está presente, es de 0,05 a 2,0% en peso; y en donde el contenido, en base al peso total de la aleación, de cada uno de dichos elementos seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ca y Zr, si está presente, es de 0,05 a 0,6 % en peso; siendo el resto magnesio.
- 10 2.- Una aleación de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde Gd está presente en una cantidad en peso de 0,05 a 2,0 %.
- 3.- Una aleación de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde Y está presente en una cantidad en peso de 0,05 a 2,0 %.
- 4.- Una aleación de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde Dy está presente en una cantidad en peso de 0,05 a 2,0 %.
- 15 5.- Una aleación de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde Ca está presente en una cantidad en peso de 0,05 a 0,4 %.
- 6.- Una aleación de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde Zr está presente en una cantidad en peso de 0,2 a 0,6 %.
- 20 7.- El uso de aleaciones de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como aleaciones de magnesio para moldeado, aleaciones de magnesio para forja, o biomateriales degradables.

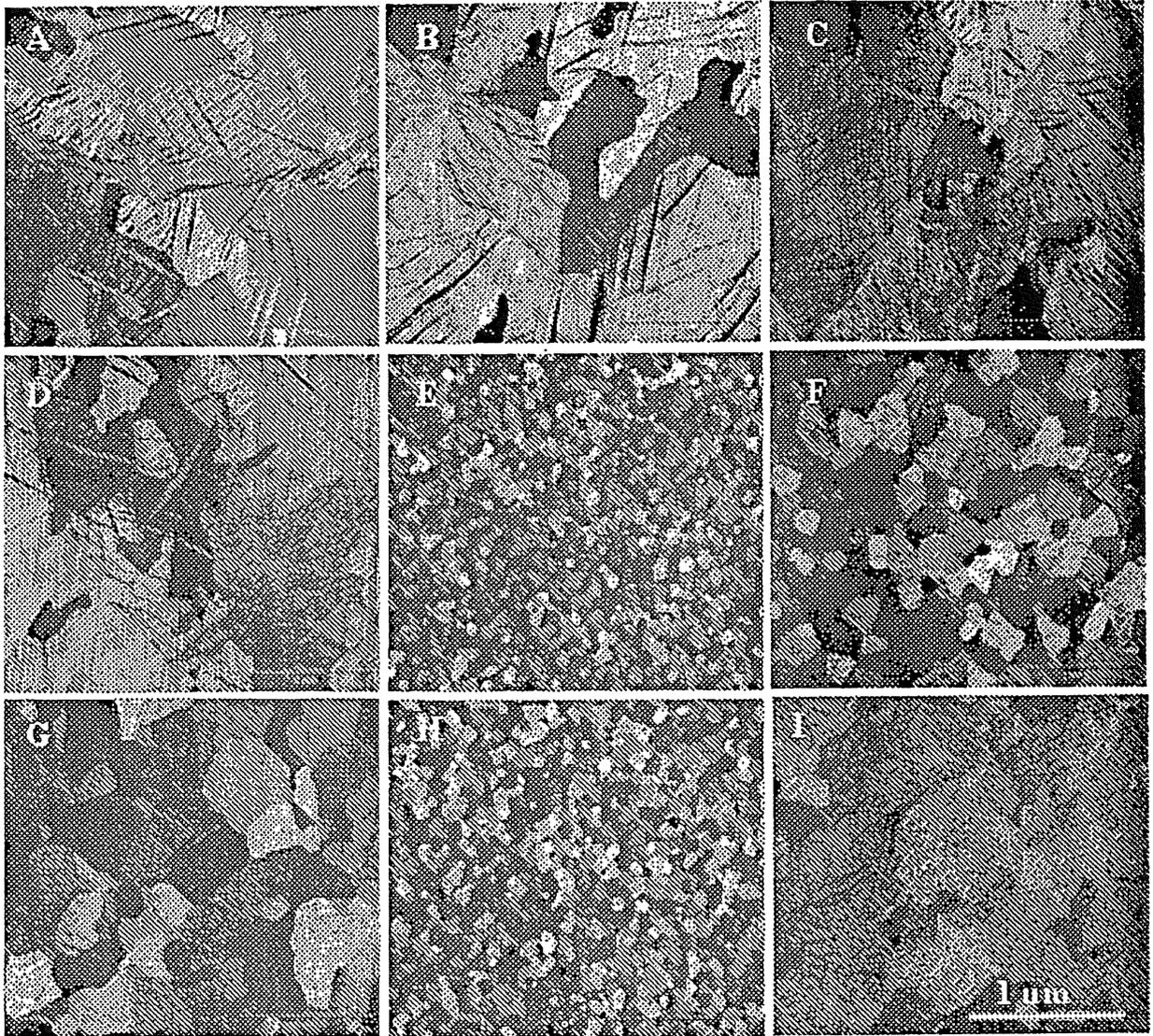


Figura 1

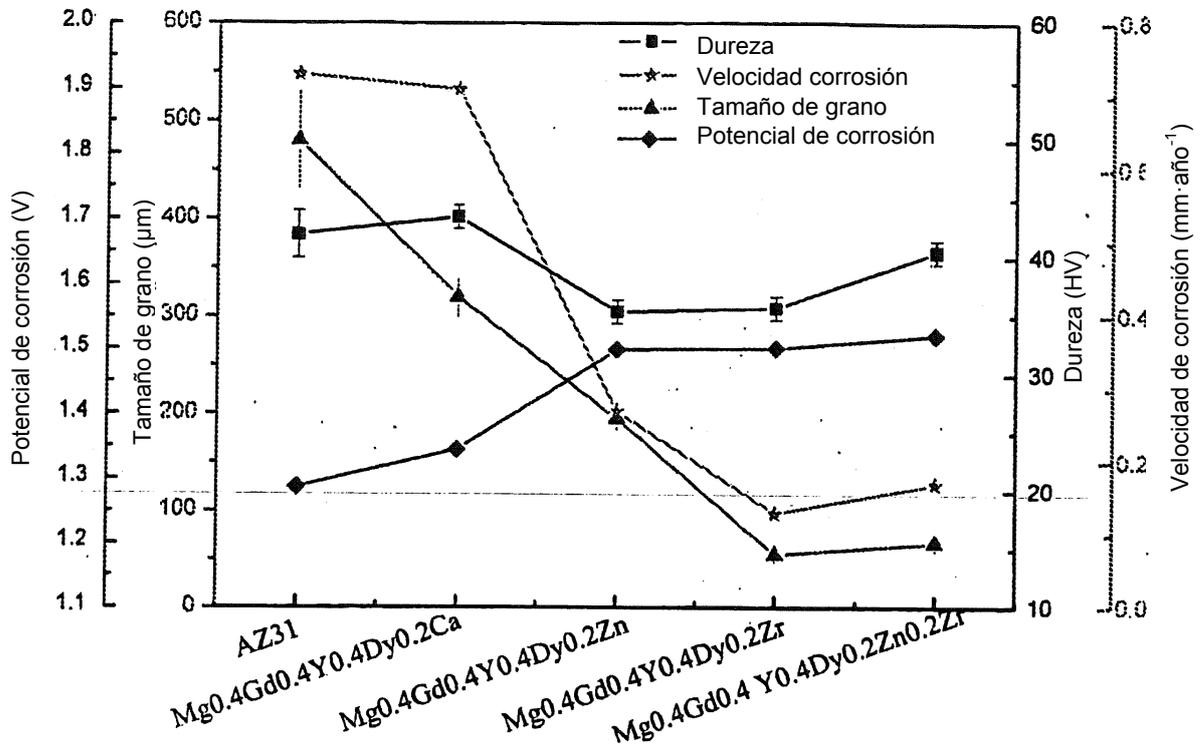


Figura 2

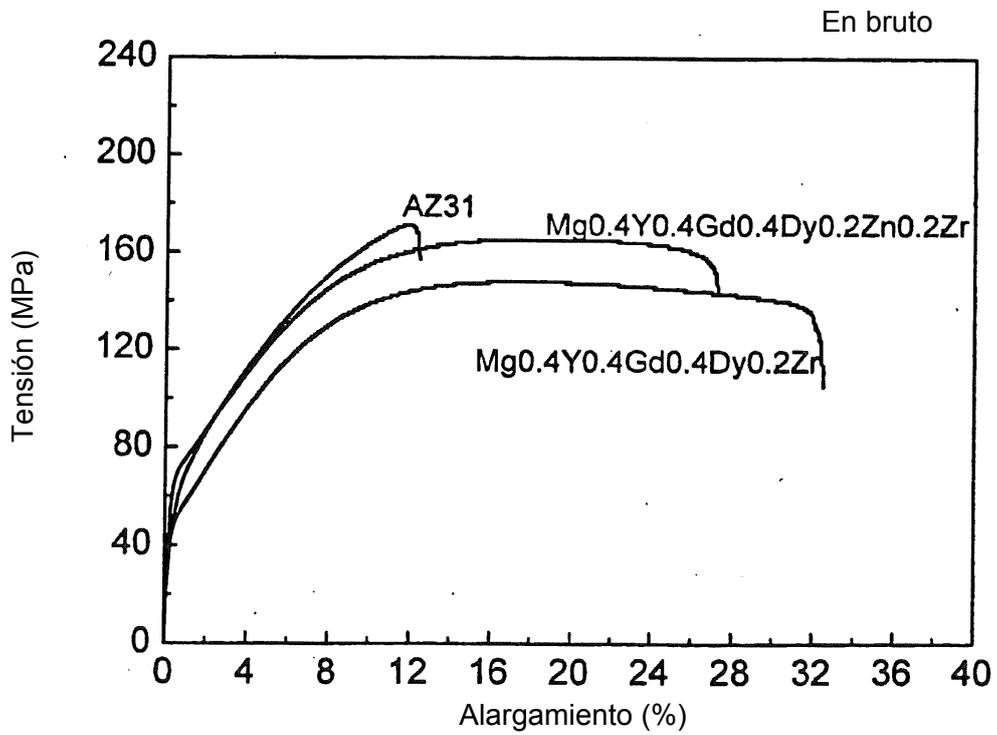


Figura 3

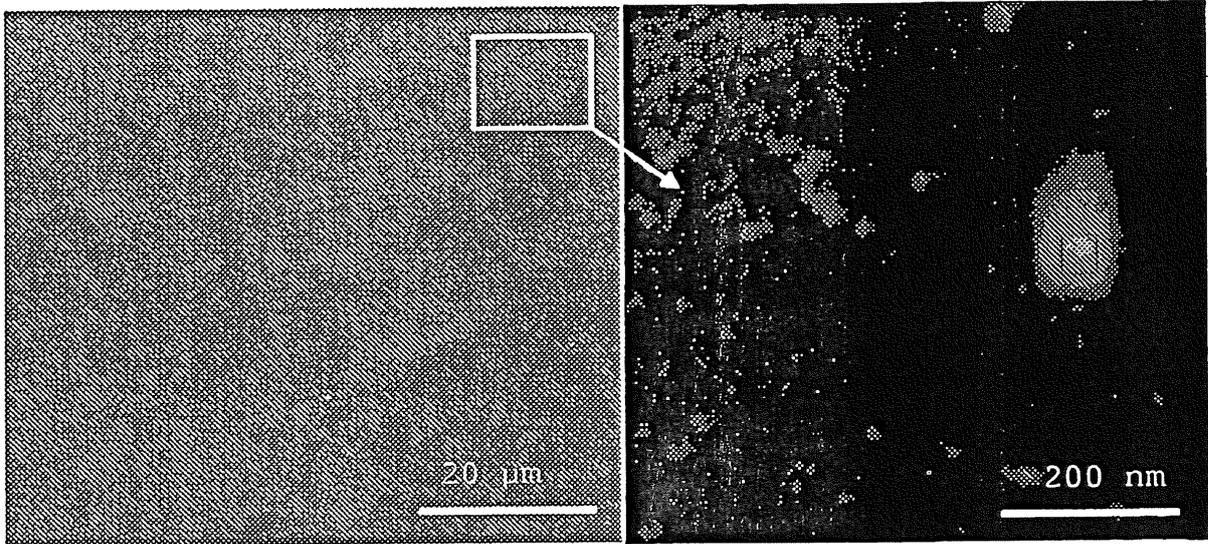


Figura 4