

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 745**

51 Int. Cl.:

C22F 1/04 (2006.01)

C22F 1/047 (2006.01)

C22C 21/00 (2006.01)

C22C 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.1998 E 98952615 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 1017867**

54 Título: **Aleación sobre una base de aluminio y procedimiento para su tratamiento térmico**

30 Prioridad:

22.09.1997 RU 97116302

05.03.1998 RU 98104394

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

05.03.2014

73 Titular/es:

EADS DEUTSCHLAND GMBH (50.0%)

81663 München, DE y

**VIAM ALL RUSSIAN INSTITUT OF AVIATION
MATERIALS (50.0%)**

72 Inventor/es:

PFANNENMÜLLER, THOMAS;

LOECHELT, ERWIN;

WINKLER, PETER-JÜRGEN;

MOZHAROVSKIJ, SERGEJ MIKHAJLOVICH;

GALKIN, DMITRIJ SERGEJEVICH;

TOLCHENNIKOVA, ELENA GLEBOVNA;

CHERTOVNIKOV, VLADIMIR MIKHAJLOVICH;

DAVYDOV, VALENTIN GEORGIJEVICH;

KABLOV, EVGENIJ NIKOLAJEVICH;

KHOKHLATOVA, LARISA BAGRATOVNA;

KOLOBNEV, NIKOLAY IVANOVICH y

FRIDLYANDER, IOSIF NAUMOVICH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 445 745 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 sobre una base de aluminio y procedimiento para su tratamiento térmico

5 La invención se refiere a una aleación sobre una base de aluminio, preferiblemente del sistema Al-Li-Mg, que contiene litio, magnesio, zinc, zirconio y manganeso, y se encuentra en el sector de la metalurgia de aleaciones que se utilizan como material para construcciones en la técnica aérea y aeroespacial, en la construcción de buques y en la construcción de máquinas de medios de transporte terrestres, incluidas construcciones de soldadura.

10 Se conocen aleaciones del sistema Al-Li-Mg que presentan una densidad reducida y una resistencia mecánica relativamente elevada, pero que tienen una deformabilidad escasa y una tenacidad a la rotura reducida. La aleación según el documento de patente de EE.UU. N° 4.584.173 del 22.04.86 tiene, por ejemplo, la siguiente composición química, en porcentaje en masa:

	aluminio	base
15	litio	2,1 - 2,9
	magnesio	3,0 - 5,5
	cobre	0,2 - 0,7

y uno o varios elementos del grupo que contiene zirconio, hafnio y niobio:

	zirconio	0,05 - 0,25
20	hafnio	0,10 - 0,50
	niobio	0,05 - 0,30

y

	zinc	0 - 2,0
	titanio	0 - 0,5
25	manganeso	0 - 0,5
	níquel	0 - 0,5
	cromo	0 - 0,5
	germanio	0 - 0,2.

30 Cuando esta aleación se enfría bruscamente a una temperatura de 530°C y luego se somete a una tracción con un grado de deformación de 2% y un envejecimiento artificial a 190°C en el transcurso de 4 - 16 h, se manifiesta el inconveniente de que la aleación presenta una escasa plasticidad en estado tratado térmicamente (dilatación relativa 3,1 - 4,5%) y una escasa resistencia a la corrosión.

35 La aleación según la solicitud de patente internacional WO N° 92/03583 tiene la siguiente composición en porcentaje en masa:

	aluminio	base
	litio	0,5 - 3,0
	magnesio	0,5 - 10,0
40	zinc	0,1 - 5,0
	plata	0,1 - 2,0

45 En el caso de un contenido total de estos elementos de como máximo 12% y, si su contenido total asciende a 7,0 - 10,0%, el litio no debe rebasar 2,5%, y el zinc no debe rebasar 2,0%; además, la aleación puede contener hasta 1,0% de zirconio.

50 Esta aleación presenta una resistencia mecánica de 476 - 497 MPa, un límite de alargamiento de 368 - 455 MPa, una dilatación relativa de 7 - 9% y una densidad de 2,46 - 2,63 g/cm³. La aleación se aconseja como material estructural para productos en aviación y navegación espacial. Los inconvenientes de esta aleación consisten en lo siguiente:

La elevada resistencia mecánica puede garantizarse:

- mediante un elevado contenido en litio, pero en este caso se reduce la deformabilidad y la tenacidad a la rotura de la aleación, su capacidad de tratamiento mediante conformación en frío,
- 55 resultan dificultades en la fabricación de chapas finas que se necesitan para los artefactos voladores;
- mediante un elevado contenido en zinc; con ello aumenta la densidad de la aleación a valores de 2,60 - 2,63 g/cm³, lo cual reduce esencialmente el efecto de ahorro de peso del producto;
- mediante tracción del material enfriado bruscamente antes de un envejecimiento artificial con un

grado de deformación de 5 - 6%, lo cual conduce a una disminución de sus valores característicos para la tenacidad a la rotura.

5 La aleación está aleada con plata, lo cual aumenta los costes del producto - desde productos semi-acabados hasta productos acabados - .

Aleaciones con un elevado contenido en zinc y cobre agregado presentan una resistencia a la corrosión reducida, en el caso de la soldadura de fusión muestran una tendencia incrementada a la formación de defectos y un claro ablandamiento.

10 Una aleación equiparable para todo el sector de aplicación se conoce de la patente de EE.UU. Nº 4.636.357. Esta aleación tiene la siguiente composición química en porcentaje en masa:

	aluminio	base
	litio	2,0 - 3,0
	magnesio	0,5 - 4,0
	zinc	2,0 - 5,0
15	cobre	0 - 2,0
	zirconio	0 - 0,2
	manganeso	0 - 0,5
	níquel	0 - 0,5
	cromo	0 - 0,4.

20 La consolidación de la aleación tiene lugar mediante un tratamiento térmico:
Enfriamiento brusco desde una temperatura de 460°C, tracción con un grado de tracción de 0 - 3% y un tratamiento térmico en dos etapas:

La 1ª etapa a 90°C, 16 h y la 2ª etapa a 150°C, 24 h.

25 Esta aleación presenta un nivel de resistencia mecánica suficientemente elevado de 440 - 550 MPa y un límite de alargamiento de 350 - 410 MPa.

30 Los inconvenientes de esta aleación son el bajo nivel de dilatación relativa de la aleación (1,0 - 7,0%) y la escasa tenacidad a la rotura, resistencia insuficiente a la corrosión y la resistencia mecánica limitada de uniones por soldadura en comparación con la resistencia mecánica del material base.

35 Por lo tanto, la misión de la presente invención es conseguir un aumento de la ductilidad de la aleación en estado tratado térmicamente conservando una elevada resistencia mecánica y garantizando una elevada resistencia a la corrosión y una buena soldabilidad, debiendo garantizarse valores característicos lo suficientemente elevados para la tenacidad a la rotura y la estabilidad térmica después de calentamiento a 85°C en el transcurso de 1000 h.

40 Un procedimiento para la mejora de la tenacidad a la rotura de una aleación de aluminio y litio se conoce a partir de los documentos US 4840682 y US 5076859. El documento WO 96/18752 A1 describe un procedimiento para el tratamiento térmico de una aleación de aluminio y litio.

Este problema se resuelve de acuerdo con la invención por una aleación del sistema Al-Li-Mg con la siguiente composición química en porcentaje en masa:

	litio	1,5 - 1,9
	magnesio	4,1 - 6,0
45	zinc	0,1 - 1,5
	zirconio	0,05 - 0,3
	manganeso	0,01 - 0,8
	hidrógeno	$0,9 \times 10^{-5}$ - $4,5 \times 10^{-5}$

y al menos un elemento elegido del siguiente grupo:

50	berilio	0,001 - 0,2
	itrio	0,01 - 0,5
	escandio	0,01 - 0,3
	aluminio	resto.

55 Mediante el contenido en hidrógeno se provoca, bajo la formación de partículas sólidas finamente divididas a base de hidruro de litio, una disminución de la contracción longitudinal durante la consolidación y se evita la formación de porosidad en el material.

El contenido en magnesio garantiza el nivel necesario de propiedades de resistencia mecánica y la soldabilidad. Al

reducir el contenido en magnesio por debajo de 4,1%, se reducirá la resistencia mecánica y crecerá la tendencia de la aleación a grietas por calor tanto durante la colada como también durante la soldadura. Al aumentar el contenido en magnesio de la aleación por encima de 6,0%, se reducen la capacidad de tratamiento durante la colada, la laminación en caliente y en frío así como los valores característicos de plasticidad de productos semi-acabados y productos acabados a partir de la misma.

Para proporcionar la capacidad de tratamiento necesaria, en particular durante la fabricación de chapas delgadas, del nivel necesario de propiedades de corrosión mecánicas así como de corrosión y de una suficiente tenacidad a la rotura así como soldabilidad, es esencial mantener el contenido en litio. Al disminuir el contenido en litio por debajo de 1,5% aumentó la densidad de la aleación, se redujo el nivel de las propiedades de resistencia mecánica y del módulo de elasticidad, y en el caso de un contenido en litio superior a 1,9% empeoró la capacidad de tratamiento mediante conformación en frío, la soldabilidad, los valores característicos de plasticidad y la tenacidad a la rotura.

Zirconio en una cantidad de 0,05 - 0,3% es un modificador en la colada de barras y garantiza, junto con el manganeso (en una cantidad de 0,01 - 0,8%) una consolidación estructural en los productos semi-acabados como consecuencia de la formación de una estructura poligonizada o de grano fino.

En particular, mediante la agregación de uno o varios de los elementos berilio, itrio, escandio, la configuración de una estructura de grano fino homogénea en productos semi-acabados a base de la aleación de acuerdo con la invención determina un aumento de la deformabilidad durante la laminación en frío.

Además de ello, la invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento térmico de aleaciones sobre una base de aluminio, preferiblemente del sistema Al-Li-Mg.

Misión de un procedimiento de tratamiento térmico de este tipo es elevar la ductilidad de la aleación manteniendo su elevada resistencia mecánica y, al mismo tiempo, alcanzar elevados valores característicos para la resistencia a la corrosión y la tenacidad a la rotura, pero en particular mantener estas propiedades en la exposición del material a una temperatura elevada a lo largo de un tiempo prolongado.

A partir del documento de patente de EE.UU. N° 4.861.391 se conoce un procedimiento para el tratamiento térmico que presenta un enfriamiento brusco con rápido enfriamiento, tracción y envejecimiento en dos etapas como sigue: La 1ª etapa a una temperatura no superior a 93°C, de algunas horas a algunos meses; preferiblemente, 66 - 85°C, al menos durante 24 h.

La 2ª etapa a una temperatura de como máximo 219°C, de 30 minutos hasta algunas horas; preferiblemente 154 - 199°C, como máximo 8 h.

Mientras que se aumentan los valores característicos de la resistencia mecánica y la tenacidad a la rotura, este procedimiento no garantiza la estabilidad de las propiedades de aleaciones de aluminio con contenido en litio después del calentamiento a baja temperatura a 85°C en el transcurso de 1000 h que simula el calentamiento por parte del sol durante funcionamiento prolongado de artefactos voladores. Después del calentamiento hasta 85°C a lo largo de más de 1000 h, se reducen en un 25 - 30% la dilatación relativa y la tenacidad a la rotura de aleaciones con contenido en litio tratadas con este método.

De acuerdo con la invención, un procedimiento para resolver el problema planteado comprende las etapas de procedimiento

- calentamiento del material hasta una temperatura de 400 a 500°C,
- enfriamiento brusco en agua o al aire - tracción con un grado de deformación de hasta 2% y
- envejecimiento artificial, teniendo lugar el envejecimiento artificial en 3 etapas, de las que la tercera etapa de envejecimiento tiene lugar a 90 hasta 110°C en el transcurso de 8 a 14 h.

Alternativamente, para llevar a cabo la tercera etapa de envejecimiento a una temperatura constante, ésta puede también llevarse a cabo de acuerdo con la invención, de modo que tenga lugar un enfriamiento con una tasa de enfriamiento de 2 a 8°C por hora durante 10 a 30 h.

Se ha demostrado que aleaciones de acuerdo con la invención con la característica de la reivindicación 1 presentan propiedades particularmente ventajosas en el sentido del planteamiento del problema si fueron tratadas según el procedimiento antes mencionado.

Estos procedimientos para el tratamiento térmico garantizan, como consecuencia de la aplicación una tercera

etapa de envejecimiento, la estabilidad térmica de las aleaciones después de almacenamiento prolongado a baja temperatura en virtud de la separación adicional de la fase dispersa δ' -(Al₃Li), que está uniformemente repartida en el volumen de la matriz. El gran volumen de la fase δ' finamente dividida reduce la sobresaturación de Li del cristal mixto e impide la segregación de δ' durante el almacenamiento a 85°C, 1000 h.

5 En una forma de realización preferida de los procedimientos según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, la primera etapa de envejecimiento artificial tiene lugar a una temperatura 80 - 90°C en el transcurso de 3 - 12 h, y una segunda etapa a 110 - 185°C en el transcurso de 10 - 48 h.

10 Manteniendo estos límites se crean premisas particularmente favorables para llevar a cabo el envejecimiento artificial y los resultados se obtienen con gran seguridad en el sentido del planteamiento del problema.

Finalmente, alternativamente también puede tener lugar una segunda etapa del envejecimiento artificial a una temperatura de 110 a 125°C y durante un periodo de 5 a 12 h, debiéndose aplicar preferiblemente estos parámetros del procedimiento si la tercera etapa de envejecimiento se lleva a cabo de manera correspondiente a la reivindicación 3.

Ejemplos de realización:

20 De las aleaciones, cuya composición química está recogida en la Tabla 1, se colaron barras de un diámetro de 70 mm. El metal se fundió en un horno de resistencias. Después de la homogeneización (500°C, 10 h), a partir de las barras se prensaron tiras con una sección transversal de 15 x 65 mm. Las barras se calentaron antes del prensado a una temperatura de 380 - 450°C. Los bloques de laminación a partir de las tiras se calentaron hasta 360 - 420°C y se laminaron en caliente para formar chapas de 4 mm de grosor, las cuales fueron entonces laminadas en frío hasta un grosor de 2,2 mm. Las chapas laminadas en frío se enfriaron bruscamente en agua o al aire desde una temperatura de 400 - 500°C, se sometieron a tracción con un grado de deformación de hasta 2% y se sometieron a los tratamientos térmicos recogidos en la Tabla 2. Las propiedades del material base y de las uniones por soldadura se determinaron en muestras que fueron recortadas de estas chapas (véase la Tabla 3).

Tabla

Composiciones químicas de las composiciones investigadas

Aleación Nº	Li	Mg	Zn	Zr	Mn	Hx10 ⁵	Be	Y	Sc	Cr	Cu	Ni
1	2,2	1,2	5,0	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-
2	2,4	3,8	3,9	0,18	0,50	-	-	-	-	-	0,96	0,2
3	1,5	6,0	0,1	0,15	0,60	0,9	0,2	-	-	0,12	-	-
4	1,9	5,2	0,8	0,10	0,01	4,5	0,001	-	0,01	-	-	-
5	1,7	4,1	1,5	0,30	0,05	2,5	-	0,25	-	-	-	-
6	1,6	5,2	0,6	0,05	0,80	2,5	-	0,01	-	0,15	-	-
7	1,85	4,8	0,5	0,09	0,20	3,5	-	0,50	-	0,50	-	-
8	1,55	4,2	0,1	0,05	0,10	2,5	-	-	0,30	-	-	-
9	1,9	4,7	0,1	0,15	0,35	2,5	0,1	-	-	0,01	-	-
10	1,5	4,3	0,3	0,1	0,40	3,5	0,1	-	-	-	-	-

6

Nota: Las aleaciones N°s 1 y 2 son materiales comparativos

Las aleaciones N°s 3 - 10 son materiales conformes a la invención

Tabla 2

Procedimiento para el tratamiento térmico de las aleaciones investigadas

Aleación Nº	Tratamiento térmico Nº	Procedimiento de tratamiento térmico
3, 5, 9	3	80°C, 4 h + 185°C, 10 h + 110°C, 8 h
8, 10	4	90°C, 3 h + 110°C, 48 h + 90°C, 14 h
4,7	5	85°C, 5 h + 145°C, 25 h + 110°C, 10 h
6	6	85°C, 12 h + 120°C, 12 h + 90°C, 12 h

Tabla 3

Propiedades de las aleaciones investigadas

Aleación Nº	Tratamiento térmico Nº	σ_B , MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ , %	K_{CO} , MPa $\sqrt{m}$ ($w_0 = 200$ mm)	
					Antes del almacenamiento a 85°C, 1000 h	Después del almacenamiento a 85°C, 1000 h
1	1	460	345	3,5	59,5	46,0
2	2	470	355	2,5	58,7	44,8
3	3	475	358	9,0	69,5	67,0
4, 7	5	473	347	8,0	68,3	66,8
5	3	458	345	8,5	67,8	66,7
6	6	450	338	10,0	68,0	67,8
8, 10	4	452	340	9,5	66,8	65,9
9	3	460	345	9,0	65,5	63,3

Notas: Las aleaciones y los procedimientos 1 y 2 son materiales comparativos de un procedimiento de tratamiento térmico de 2 etapas.
Las aleaciones y los procedimientos 3 - 10 corresponden a la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Aleación sobre una base de aluminio, que contiene litio, magnesio, zinc, zirconio y manganeso, caracterizada por que la aleación contiene adicionalmente hidrógeno y al menos un elemento del grupo que comprende berilio, itrio, escandio, con la siguiente relación de los componentes en porcentaje en masa:

5	litio	1,5 - 1,9
	magnesio	4,1 - 6,0
	zinc	0,1 - 1,5
	zirconio	0,05 - 0,3
10	manganeso	0,01 - 0,8
	hidrógeno	$0,9 \times 10^{-5} - 4,5 \times 10^{-5}$

al menos un elemento elegido del siguiente grupo:

	berilio	0,001 - 0,2
	itrio	0,01 - 0,5
15	escandio	0,01 - 0,3
	aluminio	resto.

2.- Procedimiento para el tratamiento térmico de aleaciones sobre una base de aluminio con componentes de litio según la reivindicación 1, con las etapas de procedimiento

- 20 - calentamiento del material hasta una temperatura de 400 - 500°C
- enfriamiento brusco en agua o al aire
- tracción con un grado de deformación de hasta 2% y
- envejecimiento artificial,

caracterizado por que el envejecimiento artificial tiene lugar en tres etapas, teniendo lugar la segunda etapa a una temperatura superior a la de la primera etapa, en que la tercera etapa de envejecimiento tiene lugar a 90 hasta 100°C en el transcurso de 8 a 14 h.

3.- Procedimiento para el tratamiento térmico de aleaciones sobre una base de aluminio según la reivindicación 1, con las etapas de procedimiento:

- 30 - calentamiento del material hasta una temperatura de 400 a 500°C
- enfriamiento brusco en agua o al aire
- tracción con un grado de deformación de hasta 2% y
- envejecimiento artificial,

caracterizado por que el envejecimiento artificial tiene lugar en tres etapas, de las que la tercera etapa de envejecimiento comprende una enfriamiento con una tasa de enfriamiento de 2 a 8°C por hora durante 10 a 30 h.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, caracterizado por que la primera etapa del envejecimiento artificial tiene lugar a una temperatura de 80 - 90°C en el transcurso de 3 - 12 h, y una segunda etapa tiene lugar a 110 - 185°C en el transcurso de 10 - 48 h.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, caracterizado por que la primera etapa del envejecimiento artificial tiene lugar a una temperatura de 80 - 90°C en el transcurso de 3 - 12 h, y una segunda etapa tiene lugar a 110 - 125°C en el transcurso de 5 - 12 h.