

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 592**

51 Int. Cl.:

**C22C 1/02** (2006.01)

**C22C 23/06** (2006.01)

**C22F 1/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2009 E 09759968 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2350330**

54 Título: **Aleaciones de magnesio que contienen tierras raras**

30 Prioridad:

**30.09.2008 GB 0817893**

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

**12.03.2014**

73 Titular/es:

**MAGNESIUM ELEKTRON LIMITED (100.0%)  
Anchorage Gateway 5 Anchorage Quay  
Salford M50 3XE, GB**

72 Inventor/es:

**LYON, PAUL;  
SYED, ISMET;  
BODEN, ANTONY, JAMES y  
SAVAGE, KENNETH**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 447 592 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**

Aleaciones de magnesio que contienen tierras raras

5 La presente invención se refiere a unas aleaciones de magnesio que contienen tierras raras que poseen una elaborabilidad y/o una ductilidad mejoradas, particularmente cuando son forjadas, mientras que conservan una buena resistencia a la corrosión.

10 Las tierras raras se pueden dividir según su masa entre tierras raras ("RE" - definidas en esta memoria como Y, La, Ce, Pr y Nd) y tierras raras pesadas ("HRE" - definidas en esta memoria como los elementos con números atómicos comprendidos entre 62 y 71, es decir, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu). A menudo se las refiere colectivamente como RE/HRE. Por la patente GB-A-2095288, por ejemplo, se sabe que la presencia de RE/HRE proporciona aleaciones de magnesio con unas buenas resistencia mecánica y resistencia a la fluencia a temperaturas elevadas.

15 Están disponibles comercialmente aleaciones de magnesio - itrio - neodimio - tierras raras pesadas - circonio (Mg-Y-Nd-HRE-Zr). Los ejemplos incluyen las disponibles en la actualidad bajo las marcas comerciales Elektron WE43 y Elektron WE54 (referidas en lo sucesivo como "WE43" y "WE54", respectivamente). Las WE43 y WE54 se diseñan para su uso desde la temperatura ambiente hasta 300°C, y se sabe que estas aleaciones se pueden usar tanto en forma de moldeo como de forjado. Su composición química, según se define mediante la norma ASTM B107/B 107M06, se muestra a continuación en la Tabla 1 (tomada de la norma ASTM B107/B). Estas aleaciones conocidas por WE43 y WE54 se referirán colectivamente en lo sucesivo como "aleaciones del tipo WE43".

Tabla 1

Aleación <sup>B</sup>		Composición, %														Otras impurezas <sup>C</sup> totales	Otras impurezas, por separado
UNS N°	ASTM N°	Magnesio	Aluminio	Calcio	Cobre	Hierro	Litio	Manganeso	Neodimio	Níquel	Tierras raras	Silicio	Itrio	Circonio min.	Cinc	Otras impurezas <sup>C</sup> totales	Otras impurezas, por separado
M11311	AZ31B	Resto	2,5-3,5	0,04	0,05	0,005		0,20-1,0		0,005		0,10			0,6-1,4	0,30	
M11312	AZ31C	Resto	2,4-3,6		0,10			0,15-1,0 <sup>D</sup>		0,03		0,10			0,50-1,5	0,30	
M11610	AZ61A	Resto	5,8-7,2		0,05	0,005		0,15-0,5		0,005		0,10			0,40-1,5	0,30	
M11800	AZ80A	Resto	7,8-9,2		0,05	0,005		0,12-0,5		0,005		0,10			0,20-0,8	0,30	
M15100	M1A	Resto		0,30	0,05			1,2-2,0		0,01		0,10				0,30	
M18432	WE43B	Resto			0,02	0,010	0,2	0,03	2,0-2,5	0,005	1,9 <sup>E</sup>		3,7-4,3	0,40-1,0	F		0,01
M18410	WE54A	Resto			0,03		0,2	0,03	1,5-2,0	0,005	2,0 <sup>E</sup>	0,01	4,75-5,5	0,40-1,0	0,20		0,2
M16400	ZK40A	Resto												0,45	3,5-4,5	0,30	
M16600	ZK60A	Resto												0,45	4,8-6,2	0,30	

A Los límites se expresan en máximo porcentaje en peso, salvo que se muestren como un intervalo o se establezcan de otra manera.

B Estas designaciones de aleación se establecieron de acuerdo con la Práctica B275 (véase también la Práctica E527).

C Incluye los elementos listados para los que no se muestra un límite específico.

D No se necesita satisfacer el límite mínimo de manganeso si el contenido de hierro es 0,005% o menos.

E Otras tierras raras serán principalmente tierras raras pesadas, por ejemplo, gadolinio, disprosio, erbio e iterio.

F Otras tierras raras se derivan del itrio, típicamente 80% de itrio y 20% de tierras raras pesadas.

En la WE43B, el contenido de cinc + plata no debe superar 0,20%.

Para estas aleaciones del tipo WE43, las propiedades mecánicas beneficiosas de buenas resistencia mecánica y resistencia a la fluencia a temperaturas elevadas se consiguen principalmente a través del mecanismo de endurecimiento por precipitación provocado por la presencia de elementos tales como el itrio y el neodimio, que crean precipitados de refuerzo en el interior de la aleación. Las HRE también están presentes en estos precipitados de refuerzo, que son compuestos de Mg-Y-(HRE)-Nd (ref. King, Lyon, Savage. 59ª World Magnesium Conference, Montreal, mayo 2002). Según la patente GB-A-2095288, el contenido de HRE de este tipo de aleación debe ser < 40% del contenido de itrio. Aunque en la aleación descrita se puede usar Y puro, con el fin de reducir el coste de la aleación se afirma que se puede usar una materia prima de pureza inferior, a condición de que el contenido de Y sea al menos 60%. En este documento no se reconoce la importancia de las HRE en particular, y se advierte también que en los ejemplos específicos se fomenta el uso del Cd. Por otra parte, King et al. (ref. King, Lyon, Savage. 59ª World Magnesium Conference, Montreal, mayo 2002) afirman que la relación de Y/otras RE (siendo el componente RE principalmente HRE) debe ser típicamente 80/20. Esta misma referencia también enseña que, mientras que el componente HRE de las aleaciones del tipo WE43 es beneficioso desde el punto de vista del rendimiento a la fluencia, las adiciones elevadas de RE, tales como Ce y La (es decir, del orden de 0,5% en peso) pueden ser perjudiciales para las propiedades de tracción de la aleación.

Con un contenido de Y de aproximadamente 4%, las aleaciones del tipo WE43 incluyen típicamente alrededor de 1% de HRE, que pueden contener Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb y Lu y otras RE, tales como La, Ce y Pr (ref. King, Lyon, Savage. 59ª World Magnesium Conference, Montreal, mayo de 2002). En la bibliografía no se especifica la concentración de cada uno de estos elementos por separado, simplemente se afirma que "otras tierras raras serán principalmente tierras raras pesadas, por ejemplo Gd, Dy, Er, Yb" (Ref. norma ASTM B107/B 107M06), o se hace referencia a "Nd y otras tierras raras pesadas" (ref. norma BSI 3116:2007). Aunque estas hojas de datos publicadas para las aleaciones del tipo WE43 sugieren que los niveles de estas "otras tierras raras" pueden ser bastante bajos, en la práctica, la concentración total en tales aleaciones comerciales es de alrededor de 20% del total de las HRE más el Y presente (ref. Tabla 1, nota E a pie de página). Así que para una aleación WE43 que contiene 4% de Y debe haber alrededor de 1% de "otras tierras raras". Dentro de esta cantidad de otras tierras raras, las HRE distintas de Gd, Dy, Er, Yb y Sm generalmente son aproximadamente 10 -30% del contenido total de Gd, Dy, Er, Yb y Sm en la aleación.

Las aleaciones de Mg-Y-Nd-HRE-Zr, tales como las aleaciones del tipo WE43, se diseñaron para aplicaciones a temperaturas elevadas (ref. J. Becker, pág. 15-28, Magnesium alloys and applications proceedings, 1998, editado por B.L. Mordike). Los precipitados de refuerzo que contienen Y/HRE y Nd son estables a temperatura elevada y contribuyen a un buen rendimiento de tracción y fluencia. Si bien esta resistencia y estabilidad es beneficiosa para las aplicaciones a temperaturas elevadas, esta misma característica puede ser perjudicial durante las operaciones de conformado (forjado). Esto está relacionado con las aleaciones que tienen una capacidad de conformado y una ductilidad limitadas. A consecuencia de ello, para minimizar el agrietamiento es necesario emplear altas temperaturas de elaboración y bajas velocidades de reducción (durante las operaciones de conformado en caliente). Esto eleva los costes de producción y tiende a altas tasas de recortes.

Se ha descubierto que mediante la selección y el control de ciertos tipos de RE/HRE, dentro de las aleaciones del tipo Mg-Y-Nd-HRE-Zr, se pueden conseguir beneficios inesperados en la elaborabilidad y/o la ductilidad del material, en particular cuando es forjado, mientras que se conserva una buena resistencia a la corrosión, sin necesidad de ningún tratamiento térmico especial de la aleación.

Específicamente, en las aleaciones del tipo WE43 se ha encontrado que la presencia de las tierras raras pesadas Gd, Dy y Er mejora la elaborabilidad y/o la ductilidad de la aleación, mientras que la presencia de otras tierras raras, en particular el Yb, y en menor medida el Sm, tiende a actuar en contra de esta mejora.

Un trabajo adicional conduce a la investigación del comportamiento de las aleaciones de magnesio que contienen itrio-neodimio estrechamente relacionadas, y sorprendentemente se ha encontrado que las mejoras de la elaborabilidad y/o la ductilidad mencionadas anteriormente también se pueden encontrar en algunas de estas aleaciones, incluso cuando el Nd está casi completamente ausente.

En la patente SU 1360223, se describen aleaciones a base de magnesio que contienen tierras raras que tienen mejores resistencia mecánica y resistencia a la corrosión a largo plazo por la incorporación esencial en su interior de 0,1-2,5% en peso de Zn y 0,01-0,05% en peso de Mn. Los intervalos indicados para el Y, el Gd y el Nd son amplios y no se reconoce la importancia del contenido de Gd en relación con la cantidad de Y en la aleación. Tampoco se reconoce la influencia de otras HRE. También es evidente que la aleación descrita está destinada únicamente a aplicaciones de moldeo y se ha tratado térmicamente (T61).

Muchos documentos de la técnica anterior, tales como la patente de EE.UU. 6495267, se refieren al uso de aleaciones del tipo WE43, sin hacer mención alguna a la importancia de ciertas HRE individuales. En la patente japonesa 9-104955, por ejemplo, se describe el tratamiento térmico de las aleaciones del tipo WE43 con el fin de mejorar la ductilidad de la aleación. Debido al procedimiento de fabricación usado para producir este tipo de aleación comercial, la cantidad de HRE presente invariablemente es aproximadamente 25% del contenido de Y de la aleación. Por otra parte, además del Gd, Dy y Er, están presentes en cantidades variables tierras raras no especificadas, y en particular el Yb está presente en una cantidad de al menos 0,02% en peso. Al contrario de la

presente invención, se describe que la mejora de la ductilidad que se afirmó haber obtenido se ha conseguido mediante un tratamiento térmico especial, que inevitablemente aumenta los costes de producción, en lugar de a través del control de la composición de la aleación.

5 La presente invención pretende proporcionar aleaciones mejoradas respecto a las aleaciones del tipo WE43, desde el punto de vista de su elaborabilidad y/o ductilidad, mientras que al mismo tiempo conservan igualmente una buena resistencia a la corrosión. Esto último se consigue mediante el control cuidadoso de las impurezas que se sabe que provocan corrosión, particularmente el hierro, el níquel y el cobre, y también de los elementos de aleación que se ha encontrado que son perjudiciales para el comportamiento de las presentes aleaciones ante la corrosión, tales como el Zn y el Mn. Entre los componentes de aleación que afectan al comportamiento ante la corrosión de la aleación de la presente invención hay diversas interacciones, pero ese comportamiento no debe ser peor que el de las aleaciones del tipo WE43. Al usar el ensayo en niebla salina de la norma ASTM B117, las aleaciones de la presente invención deben presentar una velocidad de corrosión menor que 30 mpy.

15 Desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas, y con el fin de equipararse con el rendimiento de las aleaciones del tipo WE43, las aleaciones de la presente invención cuando se pretenden usar como aleaciones de forjado deben tener las siguientes características, medidas en un estado de recién extruido a temperatura ambiente bajo las condiciones descritas en los ejemplos siguientes:

YS al 0,2% > 190 MPa,  
UTS > 280 MPa,  
Alargamiento > 23%.

20 Sin embargo, para algunas aplicaciones, las aleaciones de la presente invención pueden no necesitar unas propiedades mecánicas tan elevadas, y bien pueden ser suficientes valores inferiores tales como los definidos mediante la norma ASTM B107/B 107M-07, o incluso los siguientes:

25 YS al 0,2% > 150 MPa,  
UTS > 240 MPa,  
Alargamiento > 20%.

Además de las aplicaciones de forjado, como sucede con las aleaciones del tipo WE43, las aleaciones de la presente invención también son útiles como aleaciones de moldeo.

30 Desde luego, cualquier elaboración posterior de tales aleaciones de moldeo, tal como el tratamiento térmico, tiene un efecto significativo sobre la elaborabilidad y la ductilidad del material final, y por lo general la reducción de las propiedades de tracción sólo se pone de manifiesto después de tal elaboración. El material en la condición F, es decir, de recién extruido sin ningún tratamiento térmico adicional, puede contener partículas de un tamaño tal que pueden provocar la reducción de las propiedades de tracción del material, en particular durante la elaboración posterior. Para las aleaciones de la presente invención se ha encontrado que la mejora de la elaborabilidad y/o la ductilidad se vuelve más notable cuando es menor que 3%, y particularmente menor que 1,5%, el porcentaje de superficie de tales partículas que se forman, bien en la aleación de moldeo cuando está en la condición T4 o T6, o bien en el material forjado en la condición F o envejecido (T5) o después de cualquier otra elaboración, las cuales son fácilmente detectables mediante microscopía óptica, es decir, que tienen un tamaño medio en el intervalo de aproximadamente 1 a 15  $\mu\text{m}$ . Estas partículas resolubles ópticamente tienden a ser frágiles, y aunque se puede reducir su presencia a través de un tratamiento térmico apropiado, es claramente preferible que su formación se pueda controlar mediante el ajuste de la composición de la aleación. Preferiblemente, el porcentaje de superficie de las partículas que tienen un tamaño medio mayor que 1 y menor que 7  $\mu\text{m}$  es menor que 3%.

45 Es importante destacar que la formación de estas partículas no depende necesariamente de las cantidades específicas de Yb y/o Sm presentes. Para el material en la condición F se ha encontrado que la presencia de estas partículas está a menudo relacionada con la proporción relativa de RE/HRE al Gd, Dy y Er, y no sólo con las cantidades de Yb y Sm en la aleación. Para muchas aleaciones el total de tierras raras (excluidos el Y y el Nd) distintas del Gd, Dy y Er, debe ser menor que 20%, preferiblemente menor que 13% y más preferiblemente menor que 5%, del peso total de Gd, Dy y Er.

50 En las aleaciones de la presente invención el contenido máximo de las HRE más desfavorables, Yb y Sm, depende hasta cierto punto de la composición particular de la aleación, pero generalmente las propiedades de tracción del material forjado no se reducen significativamente si el contenido de Yb no es mayor que 0,02% en peso y el contenido de Sm no es mayor que 0,04% en peso. Preferiblemente, el contenido de Yb es menor que 0,01% en peso y el contenido de Sm es menor que 0,02% en peso.

Para las aplicaciones de forjado de acuerdo con la presente invención se proporciona una aleación de magnesio que consiste en:

55 Y: 2,0 - 6,0% en peso,  
Nd: 0,05 - 4,0% en peso,  
Gd: 0 - 1,0% en peso,

- 5 Dy: 0 - 1,0% en peso,  
 Er: 0 - 1,0% en peso,  
 Zr: 0,05 - 1,0% en peso,  
 Zn + Mn: < 0,11% en peso,  
 Yb: 0 - 0,02% en peso,  
 Sm: 0 - 0,04% en peso,  
 Al: < 0,3% en peso,  
 Li: < 0,2% en peso,  
 10 cada uno de Ce, La, Zn, Fe, Si, Cu, Ag y Cd, individualmente: 0 - 0,06% en peso,  
 Ni: 0 - 0,003% en peso,
- opcionalmente, tierras raras y tierras raras pesadas distintas de Y, Nd, Gd, Dy, Er, Yb y Sm en una cantidad total de hasta 0,5% en peso, y
- siendo el resto magnesio e impurezas ocasionales hasta un total de 0,3% en peso,
- en donde el contenido total de Gd, Dy y Er está en el intervalo de 0,3 - 1,0% en peso, y
- 15 en donde la aleación presenta una velocidad de corrosión, medida de acuerdo con la norma ASTM B117, menor que 30 mpy cuando es forjada.

Para las aplicaciones de moldeo de acuerdo con la presente invención se proporciona una aleación de magnesio que consiste en:

- 20 Y: 2,0 - 6,0% en peso,  
 Nd: 0,05 - 4,0% en peso,  
 Gd: 0 - 1,0% en peso,  
 Dy: 0 - 1,0% en peso,  
 Er: 0 - 1,0% en peso,  
 Zr: 0,05 - 1,0% en peso,  
 25 Zn + Mn: < 0,11% en peso,  
 Yb: 0 - 0,01% en peso,  
 Sm: 0 - 0,04% en peso,  
 Al: < 0,3% en peso,  
 Li: < 0,2% en peso,  
 30 cada uno de Ce, La, Zn, Fe, Si, Cu, Ag y Cd, individualmente: 0 - 0,06% en peso,  
 Ni: 0 - 0,003% en peso,
- opcionalmente, tierras raras y tierras raras pesadas distintas de Y, Nd, Gd, Dy, Er, Yb y Sm en una cantidad total de hasta 0,5% en peso, y
- siendo el resto magnesio e impurezas ocasionales hasta un total de 0,3% en peso,
- 35 en donde el contenido total de Gd, Dy y Er está en el intervalo de 0,3 - 1,0% en peso, y
- en donde, cuando se moldea y cuando la aleación está en la condición T4 o T6, el porcentaje de superficie de cualquiera de las partículas precipitadas que tienen un tamaño medio de partícula entre 1 y 15  $\mu\text{m}$  es menor que 3%.

- 40 Preferiblemente, la aleación de moldeo presenta una velocidad de corrosión, medida de acuerdo con la norma ASTM B117, menor que 30 mpy.

La presente invención se describe ahora con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- La Figura 1 es una gráfica que muestra el efecto de unos elementos de aleación sobre la temperatura de recristalización del magnesio (tomada de la última referencia mencionada Rokhlin 2003),
- 45 las Figuras 2A y 2C muestran las microestructuras de dos muestras fabricadas a partir de aleaciones del tipo WE43 después de extrusión a 450°C, siendo la composición de las aleaciones las de las muestras 1a y 1b de la siguiente Tabla 3, respectivamente,
- las Figuras 2B y 2D muestran las microestructuras de dos muestras fabricadas a partir de aleaciones de magnesio de la presente invención después de extrusión a 450°C, siendo la composición de las aleaciones las de las muestras 3d y 3a de la siguiente Tabla 3, respectivamente,
- 50 la Figura 3 muestra la microestructura de una muestra de una aleación comercial de forjado del tipo WE43, que se ha fracturado bajo carga a tracción, que revela en dos zonas unas grietas que se asocian con la presencia de partículas frágiles en las mismas,

las Figuras 4A y 4B son unas micrografías de dos muestras de aleaciones de moldeo en arena en la condición T4, siendo sus composiciones las de las muestras C y D de la siguiente Tabla 3, respectivamente.

5 Un mecanismo importante en cuanto a la elaborabilidad es la recrystalización. La recrystalización es la capacidad de formar granos nuevos no sometidos a esfuerzo y es beneficiosa para la recuperación de la ductilidad del material que se ha sometido a esfuerzo (por ejemplo, pero no limitado a ellos, extrusión, laminación y estirado). La recrystalización permite que el material se vuelva a someter a esfuerzo para conseguir una deformación adicional. A menudo, la recrystalización se consigue calentando la aleación (recocido) entre las etapas de elaboración.

10 Si se puede reducir la temperatura a la que tiene lugar la recrystalización o el tiempo necesario para completar la recrystalización, entonces se puede reducir el número y/o la duración de las etapas de recocido a temperatura elevada, y se puede mejorar la conformación (elaboración) del material.

Es bien reconocido que uno de los factores que afectan a la recrystalización es la pureza del material (ref. Modern Physical Metallurgy - RE Smallman, tercera edición, pág. 393), siendo un ejemplo de ello el efecto del contenido de cobre en las aleaciones de aluminio en comparación con el aluminio refinado (purificado) por fusión por zonas.

15 Por lo tanto, se puede esperar que la mejora de la pureza de las aleaciones de Mg-Y-Nd-HfRE-Zr, mediante, por ejemplo, la reducción de los niveles de RE/HfRE, reduzca la temperatura de recrystalización de las aleaciones. De hecho, para las aleaciones de magnesio que contienen RE, se ha informado (L.L. Rokhlin "Magnesium alloys containing RE metals", Taylor & Francis, 2003, pág. 143) que las RE aumentan la temperatura de recrystalización de tales aleaciones. Este hecho está relacionado -según Rokhlin y otro investigador Drits- con la mayor energía de activación de la recrystalización. Por otra parte, Rokhlin (pág. 144) observó que la temperatura de recrystalización aumenta en correspondencia con la solubilidad de la RE en el magnesio; es decir, cuanto más soluble es la RE, tanto mayor es la temperatura de recrystalización. Una excepción se presenta con las pequeñas adiciones de RE, en donde la temperatura de recrystalización no es afectada (a saber, por debajo de aproximadamente 0,05 en porcentaje atómico de acuerdo con la Figura 1 adjunta).

25 Lorimer (Materials Science Forum, vol. 488-489, 2005, pág. 99-102) propone que en las aleaciones del tipo WE43 la recrystalización se puede producir en las partículas de segunda fase y que la nucleación estimulada por partículas (PSN, siglas del inglés "Particle Stimulated Nucleation") es uno de los mecanismos de recrystalización.

30 A partir de lo anterior se puede concluir que la orientación de la enseñanza para las aleaciones del tipo Mg-Y-Nd-HfRE-Zr es que, mientras que la generación de partículas de HfRE/RE puede ser beneficiosa para la recrystalización, el aumento del contenido de RE/HfRE (particularmente de RE/HfRE solubles) por encima de aproximadamente 0,05%, en peso atómico, aumenta la temperatura de recrystalización.

35 Sin embargo, al contrario de esa enseñanza, sorprendentemente se ha encontrado que en las aleaciones de Mg-Y-Nd-HfRE-Zr se puede mejorar el comportamiento de recrystalización durante el tratamiento térmico mediante el control de las HfRE presentes, a pesar de que su contenido en la aleación sea significativo. En otras palabras, el comportamiento de recrystalización de la aleación de la presente invención se puede mejorar por medio del control de la composición, en lugar de mediante el uso de una elaboración especial, es decir, para la recrystalización es suficiente un tratamiento térmico a una temperatura inferior y/o se necesita menos tiempo para la completa recrystalización que con las aleaciones del tipo WE43. De este modo, el uso de la aleación de magnesio de la invención es ventajoso desde el punto de vista de la elaborabilidad y es más económico desde el punto de vista de la reducción del tiempo de elaboración y la reducción de recortes, y también puede mejorar las propiedades mecánicas y de corrosión de la aleación.

45 El examen de las microestructuras de las aleaciones de magnesio de la invención y de las aleaciones del tipo WE43 revela que después de varias etapas de deformación y tratamientos térmicos intermedios posteriores hubo significativamente menos y más pequeños precipitados frágiles (partículas resolubles ópticamente) en las aleaciones de magnesio de la invención que en las aleaciones del tipo WE43 trabajadas exactamente de la misma manera. En otras palabras, la selección del tipo y la cantidad de RE y HfRE presentes en las aleaciones de Mg-Y-Nd-HfRE-Zr ha conducido sorprendentemente a una mejora de la conformabilidad de las aleaciones.

50 Aunque en estas aleaciones pueden surgir partículas a partir de las interacciones de cualquiera de sus elementos constitutivos, para esta invención son de particular interés aquellas partículas que se forman a partir de las HfRE/RE constituyentes. Las aleaciones del tipo WE43 típicamente contienen 1% de HfRE, que pueden consistir en Gd, Dy, Er, Yb, Eu, Tb, Ho y Lu y otras RE, tales como La, Ce y Pr. Se ha descubierto que mediante la eliminación selectiva de las RE y HfRE de una aleación del tipo WE43, sin reducir el contenido global de HfRE de la aleación, se reduce la aparición y el tamaño de tales partículas. Por consiguiente, se puede mejorar la ductilidad de la aleación y se puede reducir su temperatura de recrystalización y/o el tiempo de recrystalización, sin afectar significativamente de manera adversa a las propiedades de tracción y ante la corrosión de la aleación, ofreciendo de este modo la oportunidad de mejorar los procedimientos de conformación aplicados a la aleación. Además, se ha encontrado que, mediante el control de los componentes de las HfRE, cualquier crecimiento del grano de la aleación provocado por estos

componentes no es suficientemente significativo como para tener un efecto perjudicial sobre las propiedades de tracción de la aleación de la presente invención.

- 5 Como se señaló anteriormente, el Y y el Nd son los elementos que mejoran la resistencia de las aleaciones a las que se refiere la presente invención, mediante el mecanismo de endurecimiento por precipitación. Esto se basa en el hecho de que estos componentes de la aleación están en un estado de sobresaturación y, posteriormente, se pueden retirar de la solución de manera controlada durante el envejecido (típicamente a temperaturas en el intervalo de 200-250°C). Los precipitados para refuerzo deseados son de pequeño tamaño y estos precipitados de refuerzo no se pueden resolver mediante microscopía óptica. En el moldeo y elaboración de las aleaciones que también contienen suficiente Nd, también se generan precipitados adicionales que son de grano grueso y se observan fácilmente en forma de partículas mediante microscopía óptica. Normalmente, estas partículas son ricas en Nd y tienen un tamaño medio menor que 15 µm y generalmente hasta aproximadamente 10 µm (véase la Figura 2B adjunta). Estas partículas gruesas son frágiles, y reducen la conformabilidad y la ductilidad del material, como se ilustra en la Figura 3 adjunta. Típicamente, una partícula rica en Nd tiene una composición porcentual de Nd mayor que la composición porcentual de cualquier otro elemento de la partícula.
- 10
- 15 La presente invención pretende reducir la aparición de tales partículas gruesas mediante el control de los componentes de la aleación que se ha encontrado que provocan que se formen estas partículas. En el curso del examen de las causas de estas partículas indeseables se ha encontrado una conexión inesperada con la solubilidad de estos elementos de aleación.

La solubilidad de las RE/HRE en el magnesio varía considerablemente (véase la siguiente Tabla 2).

20

Tabla 2

Número atómico	Elemento	Solubilidad en estado sólido a varias temperaturas (% en peso)		
		200°C	400°C	500°C
68	Er	16	23	28
66	Dy	10	17,8	22,5
64	Gd	3,8	11,5	19,2
70	Yb	2,5	4,8	8
62	Sm	0,4	1,8	4,3
58	Ce	0,04	0,08	0,26
59	Pr	0,01	0,2	0,6
60	Nd	0,08	0,7	2,2
57	La	-	0,01	0,03

(Ref. L.L. Rokhlin, "Magnesium alloys containing RE metals", Taylor & Francis, 2003, pág. 18-64).

- 25 A partir de la consideración de los datos de cada HRE/RE de la Tabla 2 y el análisis típico de las aleaciones del tipo WE43, un experto en la técnica tal vez espere que el volumen de partículas gruesas presentes en tales aleaciones esté principalmente relacionado con el contenido de Nd en la aleación debido a la baja solubilidad en estado sólido de este elemento.

- 30 Sin embargo, se ha descubierto que limitando la elección de los componentes de las RE/HRE al Gd, Dy o Er, o a una mezcla de estos tres elementos, se reduce significativamente el volumen de partículas gruesas ricas en Nd. (Véanse las Figuras adjuntas 2A en comparación con la 2B). Esto es inesperado, particularmente cuando se considera que debido a la solubilidad de otras RE/HRE, tales como el Yb y el Sm, sería de esperar que aquellos elementos se mantengan en solución y no contribuyan a la formación de partículas gruesas. Sólo el La es insoluble en el intervalo de las composiciones examinadas, y su cantidad es muy pequeña. La eliminación de estas RE/HRE y su sustitución por Gd y/o Dy y/o Er no se espera que, por sí mismas, supongan una diferencia sustancial en la cantidad de partículas gruesas.

- 35 Por otra parte, a partir de los datos de solubilidad de la Tabla 2 se hubiera esperado que fueran similares los efectos respectivos de la presencia del Gd y el Yb en la aleación. En la práctica sorprendentemente se ha encontrado que, mientras que el Gd puede estar presente en una cantidad de hasta 1,0% en peso, en las aleaciones de forjado el Yb no debe estar presente en una cantidad mayor que aproximadamente 0,02% en peso, mientras que en las aleaciones de moldeo el Yb debe ser menor que aproximadamente 0,01% en peso, de lo contrario la ductilidad de la aleación se reduce seriamente. Para el Sm, el nivel máximo es de aproximadamente 0,04% en peso, tanto para las aleaciones de forjado como para las de moldeo. También se ha encontrado que las HRE favorables, Gd, Dy y Er, se comportan similarmente a las aleaciones de la invención en lo que respecta a su efecto sobre la conformabilidad y la ductilidad de las aleaciones, y que, por lo tanto, estas HRE son esencialmente intercambiables.
- 40



Otra característica notable de las aleaciones del tipo WE43 es su resistencia a la corrosión. Es bien sabido que la corrosión usual de las aleaciones de magnesio es afectada por contaminantes tales como el hierro, el níquel, el cobre y el cobalto (J Hillis, Corrosion, cap. 7.2, pág. 470. Magnesium Technology, 2006, Editado por Mordike). Esto es debido a la gran diferencia de potencial electrónico entre estos elementos y el magnesio. En ambientes corrosivos se producen microceldas galvánicas, las cuales conducen a la corrosión.

Se ha comentado que la adición de RE al magnesio tiene un cierto efecto sobre la corrosión de las aleaciones binarias. Se ha comentado que los altos niveles (varios % en peso) de elementos tales como el La, el Ce y el Pr, son perjudiciales para el rendimiento ante la corrosión. Rokhlin manifiesta (L.L. Rokhlin, Magnesium alloys containing RE metals, Taylor & Francis, 2003, pág. 205) que con "pequeños contenidos" (no definidos), se pueden observar velocidades de corrosión menores que en las aleaciones a base de magnesio a las que se añadieron. Sin embargo, no parece haber ninguna enseñanza clara en cuanto al efecto que produce el cambio de pequeñas cantidades de RE/HRE (en la región de esta solicitud de patente) sobre el rendimiento ante la corrosión de las aleaciones de magnesio.

Sorprendentemente, se ha encontrado que, mediante la selección del contenido de RE/HRE en las aleaciones de Mg-Y-Nd-HRE-Zr, se puede mejorar el rendimiento ante la corrosión de las presentes aleaciones; para algunas por un factor de aproximadamente cuatro. Se ha encontrado que esto se produce sin reducir el contenido global total de RE/HRE en estas aleaciones.

La presente invención consigue las ventajas descritas anteriormente mediante el control de las HRE/RE desfavorables, en particular el Yb, y de las HRE favorables, a saber, el Gd y/o el Dy y/o el Er. Este descubrimiento no se esperaría a partir de las enseñanzas de Rokhlin (un investigador de hace unas cinco décadas de reconocido prestigio en la tecnología del magnesio con especial énfasis en las aleaciones de Mg-RE), Por lo cual se afirmó que los niveles bajos de RE/HRE no afectan a la temperatura de recristalización del magnesio, a menos que los niveles sean comparativamente altos, y se encontró que las RE más solubles tenían tendencia a aumentar la temperatura de recristalización, (ref. L.L. Rokhlin, Magnesium alloys containing RE metals, Taylor & Francis, 2003, pág. 144, línea 15). Por otra parte, el profesor Lorimer et al. (Materials Science Forum, vol. 488-489, 2005, pág. 99-102) mantiene que la nucleación estimulada por partículas (PSN) es uno de los mecanismos de recristalización en las aleaciones de Mg-Y-Nd-HRE-Zr del tipo WE43. Se puede esperar por ello que la reducción de partículas limite este mecanismo, en lugar de contribuir a la recristalización. Según la presente invención, la reducción de partículas que se consigue mediante la reducción de las HRE/RE menos favorables es mayor de lo que se esperaría a partir de las cantidades de HRE/RE perjudiciales sustituidas por las más favorables dentro de los límites composicionales expuestos en las reivindicaciones adjuntas.

Las ventajas de las aleaciones de la invención se vuelven más evidentes cuando la aleación es forjada, por ejemplo, mediante extrusión. Por otra parte, aunque las propiedades mecánicas de las aleaciones de la presente invención se pueden alterar favorablemente mediante tratamientos térmicos conocidos, la mejora de la ductilidad conseguida mediante el control descrito de la composición de la aleación se puede lograr sin necesidad de tales tratamientos térmicos. Las aleaciones de la invención se pueden usar en aplicaciones similares a aquellas en las que se pueden usar las aleaciones del tipo WE43. Y pueden ser moldeadas y/o tratadas térmicamente y/o forjadas, además de ser adecuadas como aleaciones base para materiales compuestos de matriz metálica.

Preferiblemente, el contenido de Y en las aleaciones de la invención es 3,5 - 4,5% en peso, más preferiblemente 3,7 - 4,3% en peso. Mediante el mantenimiento del contenido de Y dentro de estos intervalos preferidos se asegura que se mantiene la consistencia de las propiedades, por ejemplo, la dispersión durante el ensayo a tracción. Un contenido de Y demasiado bajo conduce a una reducción de la resistencia, mientras que un contenido de Y demasiado alto conduce a una disminución de la ductilidad.

Además, preferiblemente, el contenido de Nd en las aleaciones es 1,5 - 3,5% en peso, más preferiblemente 2,0 - 3,0% en peso, lo más preferiblemente 2,0 - 2,5% en peso. Cuando el contenido de Nd se reduce más allá de aproximadamente 1,5% en peso, y especialmente por debajo de 0,05% en peso, la resistencia de la aleación comienza a disminuir de manera significativa. Sin embargo, cuando el contenido de Nd se eleva por encima de 4,0% en peso, la ductilidad de la aleación empeora debido a la limitada solubilidad del Nd en el Mg.

Las HRE deseables esenciales, Gd, Dy y Er, deben ser al menos 0,3% en total para que su presencia tenga un efecto significativo sobre la elaborabilidad y/o la ductilidad de la aleación. Generalmente, cada uno puede estar presente en una cantidad de hasta 1,0% en peso, pero su intervalo preferido depende de su solubilidad en la aleación particular, ya que conforme aumenta la cantidad y el tamaño de las partículas precipitadas en la aleación, la ductilidad de la aleación se reduce. Además, es importante la cantidad relativa de estas HRE deseables, en comparación con otras HRE, ya que se ha encontrado que el efecto de las HRE indeseables, tales como el Yb y el Sm, en particular sobre la ductilidad de la aleación, no es proporcional a su contenido. En consonancia con las aleaciones del tipo WE43, se ha encontrado que la mejora de la ductilidad y/o la elaborabilidad, mientras que se mantienen unas buenas propiedades mecánicas, se vuelve particularmente notable cuando el contenido total de tierras raras (excluidos el Y y el Nd) distintas del Gd, Dy y Er, es menor que 20%, y preferiblemente menor que 13%, del peso total de Gd, Dy y Er. Para el material de moldeo, en particular, el contenido de Yb debe ser menor que 0,01% en peso.

El contenido total de Gd, Dy y Er en las aleaciones de la invención está preferiblemente en el intervalo de 0,4 - 1,0% en peso, y más preferiblemente de 0,5 hasta 1,0% en peso, especialmente hasta, pero menor que, 0,6% en peso.

5 En las aleaciones de forjado pueden estar presentes tierras raras y tierras raras pesadas distintas de Y, Nd, Gd, Dy, Er, Yb y Sm, en una cantidad total de hasta 0,5% en peso. En las aleaciones de moldeo pueden estar presentes tierras raras y tierras raras pesadas distintas de Y, Nd, Gd, Dy, Er, Yb y Sm, en una cantidad total de hasta 0,5% en peso. Se prefiere que el contenido total de tierras raras (excluidos el Y y el Nd) distintas de Gd, Dy y Er sea menor que 5% del peso total de Gd, Dy y Er.

Preferiblemente, debido a los costes relativos actuales, la aleación de magnesio de la invención incluye Gd y Dy, especialmente Gd únicamente.

10 Preferiblemente, el contenido de Zr es 0,1 - 0,7% en peso. El circonio tiene la ventaja significativa de reducir el tamaño de grano de las aleaciones de magnesio, especialmente del material pre-extruido, lo que mejora la ductilidad de la aleación.

15 Se ha encontrado, además, que se debe controlar las impurezas de hierro y níquel. Esto se puede conseguir mediante la adición de circonio y aluminio, que se combinan con el hierro y el níquel para formar un compuesto insoluble. Este compuesto precipita en el crisol de fusión y se deposita antes del moldeo [Emley et al., Principles of Magnesium Technology. Pergamon Press 1966, pág. 126ff; Foerster, patente de EE.UU. 3.869.281, 1975]. De este modo, el Zr y el Al pueden contribuir a mejorar la resistencia a la corrosión. Para asegurar estos efectos, el contenido de Zr debe ser al menos 0,05% en peso, mientras que el contenido de Al debe ser menor que 0,3% en peso en la aleación final, y preferiblemente no mayor que 0,2% en peso. Cuando el Zr está cerca de su nivel más bajo, a saber, 0,05% en peso, los resultados del ensayo de corrosión tienden a ser erráticos.

20 Al igual que con las aleaciones del tipo WE43, pueden estar presentes pequeñas cantidades de elementos de aleación admitidos, a condición de que no tengan ningún efecto perjudicial significativo sobre el rendimiento de elaborabilidad/ductilidad/corrosión de la aleación. Por ejemplo, la aleación de magnesio de la invención puede incluir menos de 0,2%, y preferiblemente menos de 0,02%, en peso de Li, pero no debe contener más de 0,11% en total de Zn y Mn.

25 El contenido total de impurezas en la aleación debe ser menor que 0,3% en peso, y preferiblemente menor que 0,2% en peso. En particular, se deben preservar los siguientes niveles máximos de impurezas:

Ce, La, Zn, Fe, Si, Cu, Ag, Cd: cada uno, individualmente, 0,06% en peso,  
Ni: 0,003% en peso.

30 En general, se prefiere que la aleación de la invención comprenda al menos 91% en peso de Mg.

La presente invención se ilustra ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos. Se prepararon unas muestras, con y sin extrusión, que tenían las composiciones que se expresan en las secciones a y b de la siguiente Tabla 3.

35 Varias masas fundidas de aleaciones con diferentes composiciones se fundieron y moldearon, se extruyeron y se sometieron a diferentes investigaciones haciendo hincapié en la microestructura (tamaño de grano y fraccionamiento de precipitados) y en las respectivas propiedades termo-mecánicas (propiedades de tracción, comportamiento de recuperación y recristalización). En general, las muestras a extruir se prepararon de acuerdo con la siguiente técnica:

40 Se preparó una muestra de aleación fundiendo juntos sus componentes en un crisol de acero. La superficie de la masa fundida se protegió mediante el uso de un gas protector (CO<sub>2</sub>+2% de SF<sub>6</sub>). Se elevó la temperatura a 760-800°C, antes de que la aleación fundida se agitara para homogeneizar su composición química en estado fundido. Luego, la aleación fundida se moldeó en un molde para conseguir un tocho de 120 mm de diámetro y 300 mm de longitud nominales.

45 El tocho se mecanizó a 75 mm de diámetro y 150-250 mm de longitud nominales con el fin de preparar la muestra para extrusión.

Por otra parte, se prepararon unas muestras para extrusión mediante moldeo, como se hizo anteriormente, pero en un molde de 300 mm de diámetro nominal. Luego, se extruyó ese tocho más grande para rebajar su diámetro hasta 56 mm. En ambos casos, el tocho así formado se homogeneizó luego mediante calentamiento a aproximadamente 525°C durante 4-8 horas.

50 La extrusión se llevó a cabo en una prensa hidráulica. El producto procedente de la palanquilla de 75 mm era una barra de sección redonda, con una sección disponible de 3,2 a 25 mm de diámetro, pero más típicamente de 9,5 mm. Para la evaluación se usó la sección extruida.

Se produjo mediante fusión un material moldeado de la misma manera descrita anteriormente, pero en esta ocasión la aleación fundida se vertió en unos moldes de arena para producir unas piezas moldeadas, típicamente de 200 mm

- 5 x 200 mm x 25 mm, sin extrusión u operaciones de forja posteriores. El material de estas muestras se trató térmicamente a 525°C para solubilizar su estructura, se enfrió a temperatura ambiente (conocido como tratamiento T4) y posteriormente se envejeció a 250°C durante 16 horas. Este material y el tratamiento térmico total se refieren en esta memoria como "Moldeo en arena T6". Cabe señalar que, a diferencia de las otras muestras, la muestra 1a y la muestra A contenían adicionalmente 0,13% de Li.
- 10 La siguiente Tabla 3, que se divide en las secciones a y b, resume las composiciones químicas, las velocidades de corrosión y las propiedades de tracción a temperatura ambiente de las aleaciones extruidas de condición F y las de moldeo en arena T6, ensayadas. Las muestras 1a-1h y la muestra A son ejemplos comparativos de aleaciones del tipo WE43. Se produjeron unas masas fundidas para generar datos de tracción y para análisis metalográfico. En la Tabla, YS (siglas del inglés "yield strength") es el límite elástico o punto de fluencia del material y es la tensión a la que la deformación del material cambia de deformación elástica a deformación plástica, provocando que la muestra se deforme permanentemente. UTS (siglas del inglés "Ultimate Tensile Strength") indica la carga de rotura por tracción, que es la tensión máxima que puede soportar el material antes de romperse. "Alarg." significa alargamiento a la rotura. La Tabla 3a expone los datos de las muestras extruidas, mientras que la Tabla 3b muestra los resultados equivalentes para las muestras moldeadas.
- 15 Como se puede observar de los datos de las Tablas 3a y 3b, los cambios de la invención en la composición de las aleaciones no fueron gravemente perjudiciales para las propiedades de tracción desde el punto de vista de la resistencia, pero en el caso de la ductilidad, que se mide mediante la elongación, se observó una notable mejora cuando el componente HRE de las aleaciones era rico en Gd y/o Dy y/o Er.
- 20 Con referencia a la Tabla 3a, las muestras 1a-1h muestran que, para las aleaciones del tipo WE43, las variaciones en el contenido de HRE conocidas no proporcionan la mejora de las propiedades de tracción y ante la corrosión en el material forjado evidenciada por las muestras 3a-3g, 3i-3k de la presente invención. Las muestras comparativas 2a-2i indican cómo estas mejoras disminuyen y desaparecen fuera de los límites de la presente invención.
- 25 La Tabla 3b muestra resultados similares para el material moldeado, en el que las muestras A a C son aleaciones del tipo WE43 y la muestra D está dentro de la presente invención.
- 30 La Tabla 4 expone la superficie estimada y los datos de tamaños promedio de las partículas que se encuentran en una selección de aleaciones. La técnica usada fue la de microscopía óptica usando un software disponible comercialmente para analizar la superficie y el tamaño de las partículas mediante la diferencia de la coloración de las partículas. Esta técnica no proporcionó un valor absoluto, pero proporcionó una buena estimación que se comparó con la medición física de partículas tomadas aleatoriamente.
- La Tabla 4 ilustra claramente la reducción del número de partículas detectables en las aleaciones de esta invención, partículas que son propensas a ser frágiles.
- 35 La Figura 2 muestra las microestructuras de dos muestras comparativas, 1a (Figura 2A) y 1b (Figura 2C), y dos muestras de la invención, 3d (Figura 2B) y 3a (Figura 2D), después de extrusión a 450°C. Para este examen metalográfico de la condición de recién extruido los materiales se fundieron, se moldearon, se homogeneizaron, se cortaron en palanquillas y se extruyeron en barras. Luego, las muestras se cortaron, se empaparon en resina epoxi, se molieron, se pulieron con un acabado de espejo y se grabaron con Nital al 2% según técnicas metalográficas estándar [G. Petzow, Metallographisches, keramographisches und plastographisches Ätzen, 2006].
- 40 Como se puede observar en la Figura 2B, la aleación de magnesio de la invención tiene significativamente menos precipitados y un tamaño de grano ligeramente más grande después de la extrusión. La investigación adicional reveló que, después de varias etapas de deformación y los respectivos tratamientos térmicos intermedios, en la muestra 3d hubo significativamente menos y más pequeños precipitados y que el tamaño de grano de la muestra 3d todavía era ligeramente más grande que el de la muestra comparativa 1a que se elaboró exactamente de la misma manera.
- 45 En un ensayo preliminar se observó que las aleaciones de magnesio de la invención son menos sensibles a las variaciones de la temperatura. En particular, el intervalo entre el alargamiento uniforme y el alargamiento en la rotura es más uniforme en comparación con las aleaciones de magnesio convencionales. Las aleaciones de la invención ensayadas se reblandecieron a una temperatura de recocido más baja que las aleaciones convencionales y por este motivo la ductilidad se mantuvo en un nivel más uniforme.
- 50 Junto a la mejora de las propiedades mecánicas y, por medio de esta, la mejora de la elaborabilidad, en las aleaciones de la presente invención también se encontró una mejora de las propiedades ante la corrosión, como se presenta en las Tablas 3a. Para el ensayo de corrosión en la condición de recién extruido, los materiales de las Tablas 3a se extruyeron en barras. Luego las muestras se mecanizaron y se ensayaron en un ambiente de niebla salina de NaCl al 5% durante 7 días, de acuerdo con la norma ASTM B117. Se eliminó el producto de la corrosión usando una solución en ebullición de trióxido de cromo al 10%. Se determinó la pérdida de peso de las muestras y se expresó en mpy (milipulgadas de penetración por año).
- 55

Entre las aleaciones de la invención ensayadas y las muestras comparativas de aleaciones del tipo WE43 se puede observar que, en promedio, hay una mejora del rendimiento ante la corrosión en niebla salina de aproximadamente cuatro veces.

5 A partir de la comparación de las Figuras 2A y 2C con las Figuras 2B y 2D se puede observar la conexión entre la mejora de la elaborabilidad y la ductilidad de las aleaciones de magnesio de la presente invención sobre las aleaciones del tipo WE43 y sus respectivas microestructuras. Las Figuras 2A y 2C son micrografías que muestran el porcentaje de superficie de partículas claramente visibles en las muestras de dos de las aleaciones del tipo WE43 cuyos análisis se exponen en la Tabla 3a. Se aprecia que el porcentaje de superficie es mayor que 3%. La presencia de tal cantidad de partículas grandes tiene el efecto de otorgar a aquellas aleaciones una ductilidad relativamente escasa. Por el contrario, para las muestras de las aleaciones de magnesio de la presente invención, las Figuras 2B y 2D muestran unos porcentajes de superficie de partículas grandes menores que 1,5%, lo que se correlaciona con una ductilidad significativamente mejorada.

10 Para el comportamiento del material moldeado en arena se hace referencia a la Tabla 3b y a la Figura 4. Ambas aleaciones se produjeron de manera similar, a saber, placas moldeadas en arena tratadas en la condición T4, pero se apreció que la cantidad de fase frágil retenida en la muestra D de la invención fue significativamente menor que en la muestra C de una aleación del tipo WE43.

Tabla 3a

Muestra	Análisis químico en % en peso																Corrosión mpy <sup>3</sup>	Propiedades de tracción	
	Y	Nd	Zr	Gd	Dy	Yb	Er	Sm	La	Ce	Pr	Al	Fe	TRE <sup>1</sup>	YS al 0,2% MPa	UTS MPa		Alarg. %	
1a	4,0	2,15	0,53	0,19	0,23	0,07	0,11	0,06	0,07	0,00	0,01	0,07	0,002	0,74	ND	ND	ND		
1b	3,9	2,2	0,56	0,28	0,30	0,03	0,09	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,002	0,73	209	298	19		
1c	4,3	2,24	0,45	0,19	0,23	0,07	0,11	0,07	0,07	0,01	0,06	0,00	0,003	0,81	183	278	16		
1d	4,0	2,26	0,50	0,16	0,20	0,06	0,11	0,06	0,07	0,78	0,00	0,01	0,003	1,44	191	283	19		
1e	4,0	2,49	0,47	0,18	0,23	0,07	0,11	0,07	0,07	0,01	0,07	0,00	0,002	0,81	193	281	16		
1f	3,7	2,14	0,47	0,29	0,32	0,04	0,08	0,05	0,05	0,01	0,06	0,00	0,003	0,90	179	271	19		
1g	4,2	2,3	0,44	0,18	0,22	0,06	0,11	0,07	0,07	0,01	0,07	0,00	0,002	0,79	188	283	17		
1h	4,0	2,18	0,47	0,18	0,22	0,06	0,11	0,06	0,07	0,01	0,06	0,00	0,003	0,77	190	282	17		
2a	4,0	2,3	0,53	5,90	0,01	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01	0,002	5,97	254	333	18		
2b	6,2	2,2	0,54	0,37	0,38	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,002	0,76	231	323	20		
2c	3,8	2,4	0,02	0,48	0,46	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,003	0,95	154	257	24		
2d	3,9	2,4	0,02	0,50	0,50	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,003	1,01	192	273	23		
2e <sup>4</sup>	4,1	2,38	0,01	0,49	0,48	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,99	326	376	12		
2f <sup>5</sup>	3,7	2,1	0,02	0,47	0,46	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,004	0,96	202	283	24		
2g <sup>6</sup>	4,5	4,45	0,61	0,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,002	0,81	243	304	12		
2h	8,0	9	0,02	1,05	0,98	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,14	0,01	0,0017	2,21	262	329	2		
2i	3,9	0,04	0,47	0,00	2,57	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,005	0,003	2,61	150	244	24		
3a	4,2	2,4	0,52	0,48	0,48	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,002	0,98	202	290	25		
3b	3,9	2,2	0,59	0,48	0,49	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,002	0,98	208	286	28		
3c	4,0	2,1	0,63	0,38	0,43	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,003	0,82	233	296	25		
3d	4,1	2,32	0,55	0,65	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,002	0,67	193	283	27		
3e	3,8	2,2	0,58	0,00	0,54	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,002	0,55	204	279	25		
3f	4,3	2,3	0,55	0,54	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,002	0,55	212	292	24		
3g	3,9	2,4	0,42	0,45	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,24	0,001	0,46	187	263	26		
3h <sup>7</sup>	4,2	2,3	0,52	1,53	1,50	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,002	3,06	223	307	24		
3i	4,0	1,6	0,59	0,40	0,45	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,002	0,87	193	270	27		
3j	3,6	2,0	0,6	0,43	0,46	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,003	0,87	198	276	28		
3k	4,3	2,3	0,59	0,54	0,00	0,00	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,002	1,01	198	286	26		
3l <sup>7</sup>	4,0	2,4	0,60	0,00	0,00	0,00	1,74	0,00	0,000	0,00	0,00	0,01	0,002	1,74	217	294	23		
3m <sup>7</sup>	3,9	0,07	0,46	2,80	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,04	0,00	0,008	0,003	2,87	152	250	25		

Aleación del tipo WE43<sup>2</sup>      Fuera de la invención      Dentro de la solicitud de patente

**Tabla 3a (continuación) - Notas explicatorias**

- Nota 1 TRE - Tierras raras totales (RE y HRE) mostradas, es decir, Gd, Dy, Yb, Er, Sm, La, Ce, Pr.
- Nota 2 Otras HRE adicionales también presentes en estos ejemplos, que varían de 10-30% de la suma de Gd, Dy, Yb, Er, Sm.
- Nota 3 Corrosión en niebla salina de acuerdo con la norma ASTM B117.
- Nota 4 Contiene 2,1% de Zn y 1,34% de Mn.
- Nota 5 Contiene 0,46% de Mn.
- Nota 6 Contiene 0,02% de Mn y 0,17% de Zn.
- Nota 7 No es de la invención.

**Tabla 3b**

Muestra	Análisis químico en % en peso														Propiedades de tracción		
	Y	Nd	Zr	Gd	Dy	Yb	Er	Sm	La	Ce	Pr	Al	Fe	TRE <sup>1</sup>	YS al 0,2% MPa	UTS MPa	Alarg. %
A <sup>3</sup>	4,3	2,3	0,59	0,61	0,62	0,01	0,03	0,02	0,01	0,00	0,06	0,01	0,003	1,36 <sup>2</sup>	215	274	3
B <sup>4</sup>	4,3	2,4	0,58	0,51	0,59	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,06	0,01	0,002	1,18	213	297	6
C <sup>4</sup>	3,8	2,2	0,64	0,25	0,24	0,08	0,12	0,06	0,09	0,00	0,00	0,01	0,002	0,84	-	-	-
D	4,0	2,3	0,64	0,44	0,44	0,00	0,13	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,002	1,02	-	-	-

- Nota 1 TRE - Tierras raras totales (RE y HRE) mostradas, es decir, Gd, Dy, Yb, Er, Sm, La, Ce, Pr.
- Nota 2 Otras HRE adicionales también presentes, que varían de 10-30% de la suma de Gd, Dy, Yb, Er, Sm.
- Nota 3 Aleación del tipo WE43 - no es de la invención.
- Nota 4 No es de la invención.

Tabla 4

Muestra nº		Superficie de partículas como porcentaje de la matriz (%)	Diámetro principal (micrómetros)
Aleación del tipo WE			
“	1a	5,8	4,3
“	1b	3,5	2,6
Fuera de la invención			
“	2c	5,3	2,4
“	2g	21,8	3,6
Dentro de la invención			
“	3a	1,1	6,9
“	3d	0,7	2,4
“	3e	1,7	2,6
“	3f	1,5	3
“	3h *	1,1	1,2
“	3k	0,5	1,2
“	3l *	2,5	3,7
“	3m *	< 0,5	0,8

\* No es de la invención

## REIVINDICACIONES

1.- Una aleación de magnesio adecuada para uso como aleación de forjado, que consiste en:

	Y:	2,0 - 6,0% en peso,
	Nd:	0,05 - 4,0% en peso,
5	Gd:	0 - 1,0% en peso,
	Dy:	0 - 1,0% en peso,
	Er:	0 - 1,0% en peso,
	Zr:	0,05 - 1,0% en peso,
	Zn + Mn:	< 0,11% en peso,
10	Yb:	0 - 0,02% en peso,
	Sm:	0 - 0,04% en peso,
	Al:	< 0,3% en peso,
	Li:	< 0,2% en peso,
	cada uno de Ce, La, Zn, Fe, Si, Cu, Ag y Cd, individualmente:	0 - 0,06% en peso,
15	Ni:	0 - 0,003% en peso,

opcionalmente, tierras raras y tierras raras pesadas distintas de Y, Nd, Gd, Dy, Er, Yb y Sm en una cantidad total de hasta 0,5% en peso,

siendo el resto magnesio e impurezas ocasionales hasta un total de 0,3% en peso,

en donde el contenido total de Gd, Dy y Er está en el intervalo de 0,3% - 1,0% en peso,

20 y en donde la aleación presenta una velocidad de corrosión, medida de acuerdo con la norma ASTM B117, menor que 30 mpy cuando es forjada.

2.- Una aleación según la reivindicación 1, en donde el porcentaje de cualquiera de las partículas precipitadas formadas durante la elaboración de la aleación que tienen un tamaño medio entre 1 y 15  $\mu\text{m}$  es menor que 3%.

25 3.- Una aleación según la reivindicación 2, donde dichas partículas son ricas en Nd, de tal modo que las partículas tienen una composición porcentual de Nd mayor que la composición porcentual de cualquier otro elemento de las partículas.

4.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un YS al 0,2% > 150 MPa.

5.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el Yb está presente en una cantidad menor que 0,01% en peso.

30 6.- Una aleación de magnesio adecuada para uso como aleación de moldeo, que consiste en:

	Y:	2,0 - 6,0% en peso,
	Nd:	0,05 - 4,0% en peso,
	Gd:	0 - 1,0% en peso,
	Dy:	0 - 1,0% en peso,
35	Er:	0 - 1,0% en peso,
	Zr:	0,05 - 1,0% en peso,
	Zn + Mn:	< 0,11% en peso,
	Yb:	0 - 0,01% en peso,
	Sm:	0 - 0,04% en peso,
40	Al:	< 0,3% en peso,
	Li:	< 0,2% en peso,
	cada uno de Ce, La, Zn, Fe, Si, Cu, Ag y Cd, individualmente:	0 - 0,06% en peso,
	Ni:	0 - 0,003% en peso,

45 opcionalmente, tierras raras y tierras raras pesadas distintas de Y, Nd, Gd, Dy, Er, Yb y Sm en una cantidad total de hasta 0,5% en peso,

y siendo el resto magnesio e impurezas ocasionales hasta un total de 0,3% en peso,

en donde el contenido total de Gd, Dy y Er está en el intervalo de 0,3 - 1,0% en peso,

y en donde, cuando se moldea y cuando la aleación está en la condición T4 o T6, el porcentaje de superficie de cualquiera de las partículas precipitadas que tienen un tamaño medio entre 1 y 15  $\mu\text{m}$  es menor que 3%.

50 7.- Una aleación según la reivindicación 6, en donde la aleación presenta una velocidad de corrosión, medida de acuerdo con la norma ASTM B117, menor que 30 mpy.



## ES 2 447 592 T3

- 8.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido de Y es 3,5 - 4,5% en peso, preferiblemente 3,7 - 4,3% en peso.
- 9.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido de Nd es 1,5 - 3,5% en peso, preferiblemente 2,0 - 3,0% en peso.
- 5 10.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido de Zr es 0,1 - 0,7% en peso.
- 11.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido total de Gd, Dy y Er está en el intervalo de 0,5 - 1,0% en peso, preferiblemente es menor que 0,6% en peso.
- 10 12.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido total de Nd, Gd, Dy y Er está en el intervalo de 2,0 - 5,5% en peso.
- 13.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido total de tierras raras (excluidos el Y y el Nd) distintas de Gd, Dy y Er es menor que 13% del peso total de Gd, Dy y Er.
- 14.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el Sm está presente en una cantidad menor que 0,02% en peso.
- 15 15.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un contenido de magnesio de al menos 91% en peso.
- 16.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, cuando la aleación está en la condición T4 o T6, el porcentaje de superficie de cualquiera de las partículas precipitadas que tienen un tamaño medio mayor que 1  $\mu\text{m}$  y menor que 15  $\mu\text{m}$  es menor que 1,5%, preferiblemente el porcentaje de superficie de las partículas que tienen un tamaño medio mayor que 1  $\mu\text{m}$  y menor que 7  $\mu\text{m}$  es menor que 3%.
- 20 17.- Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, cuando se moldea y/o se trata térmicamente y/o se forja y/o se usa como aleación base para un material compuesto de matriz metálica.

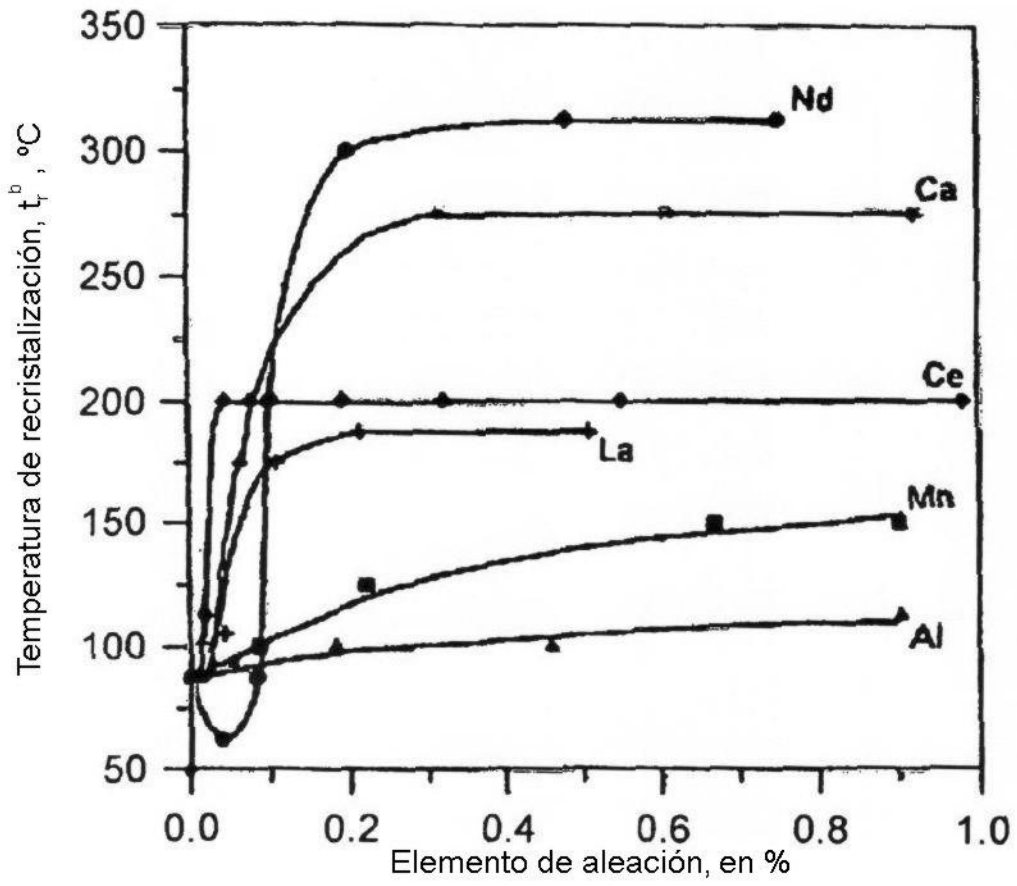


FIGURA 1

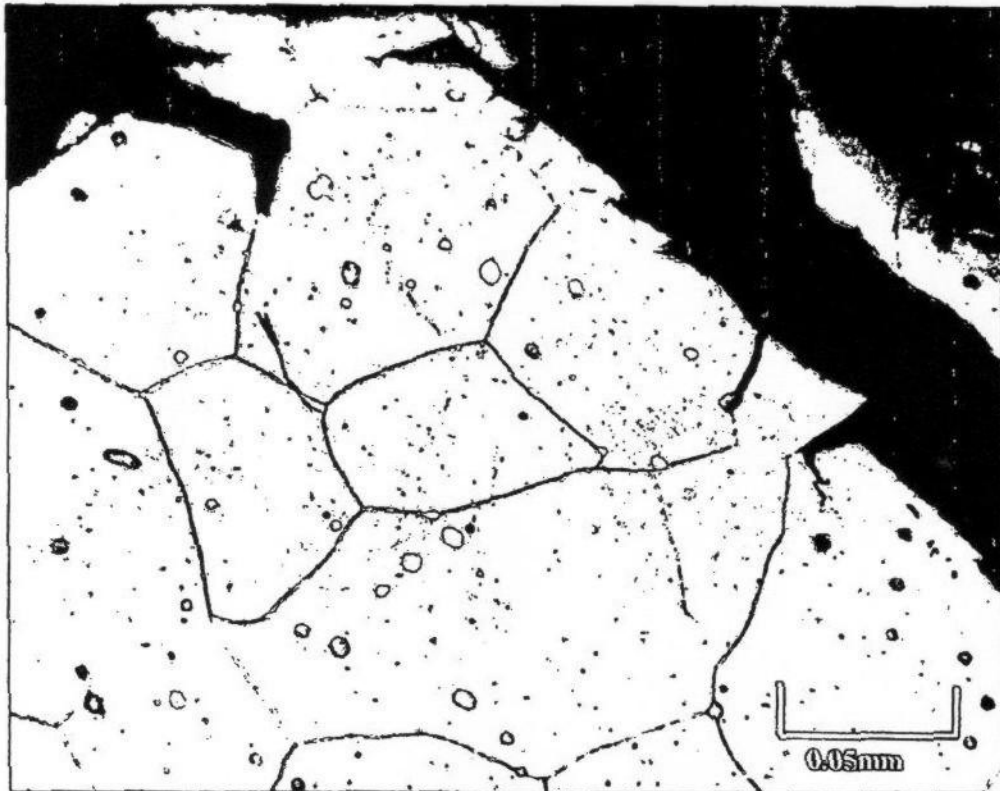


FIGURA 3

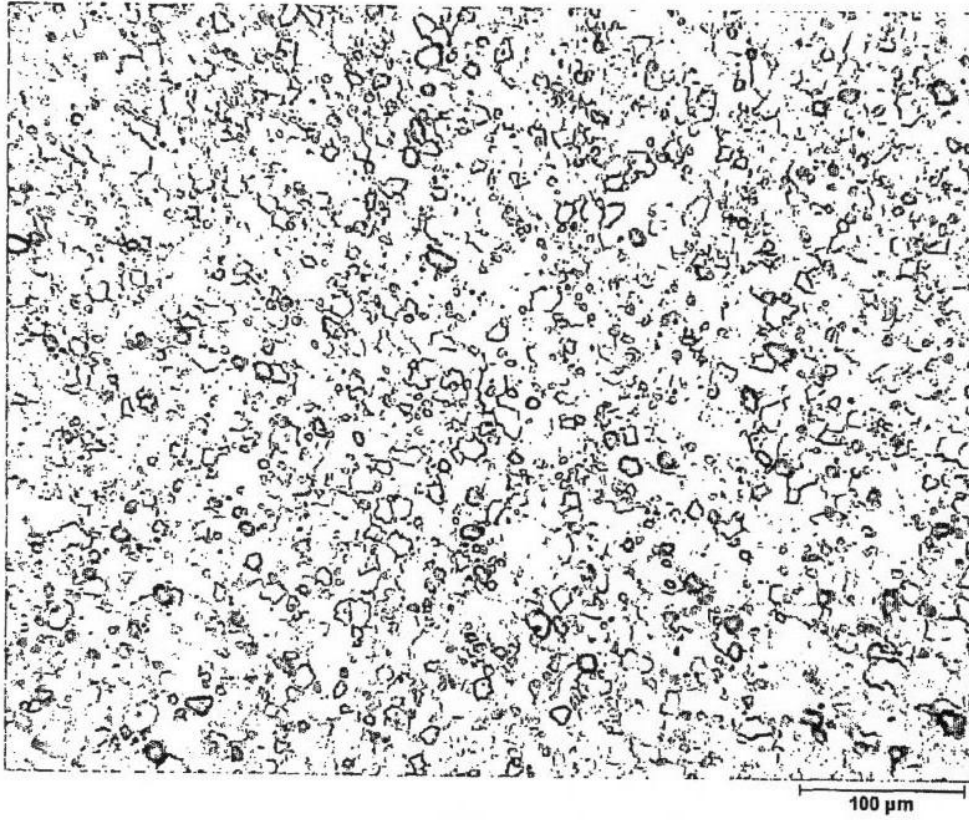


Fig 2A

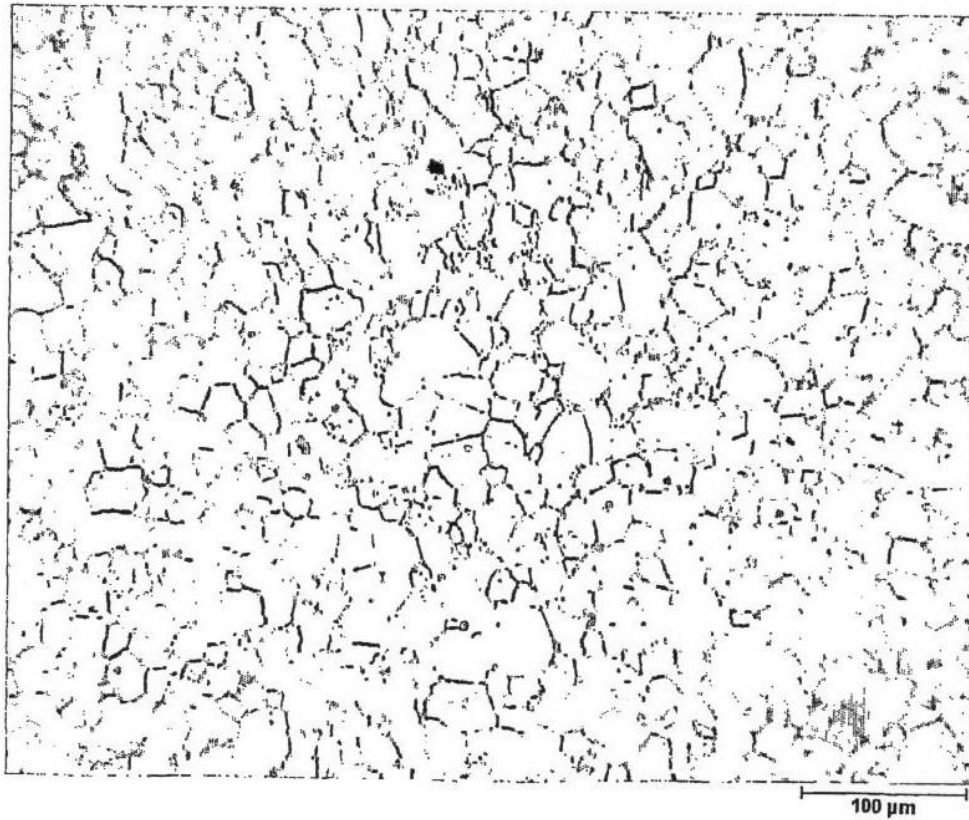


Fig 2 B

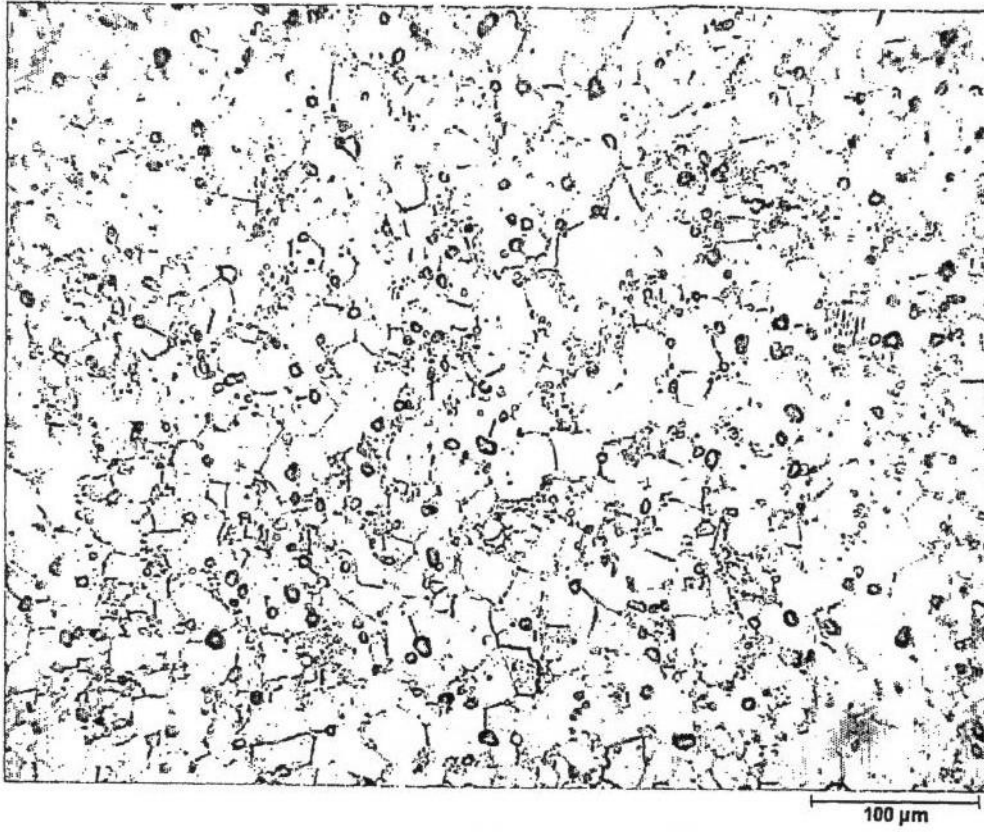


Fig 2C

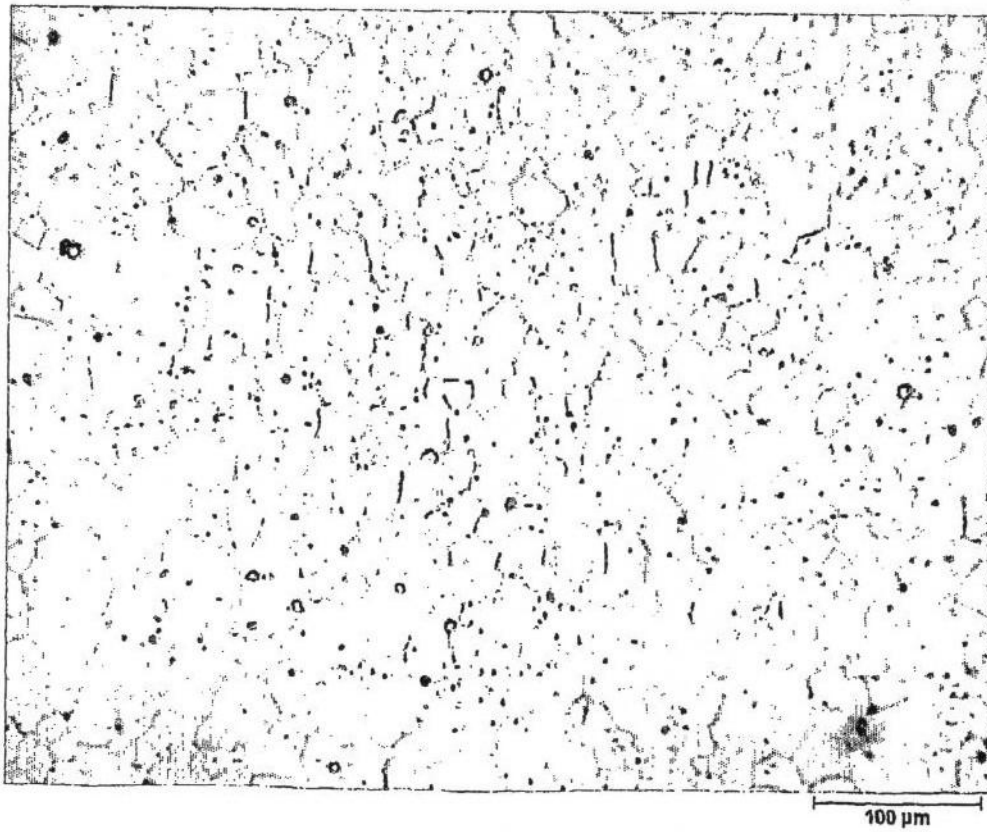


Fig 2D

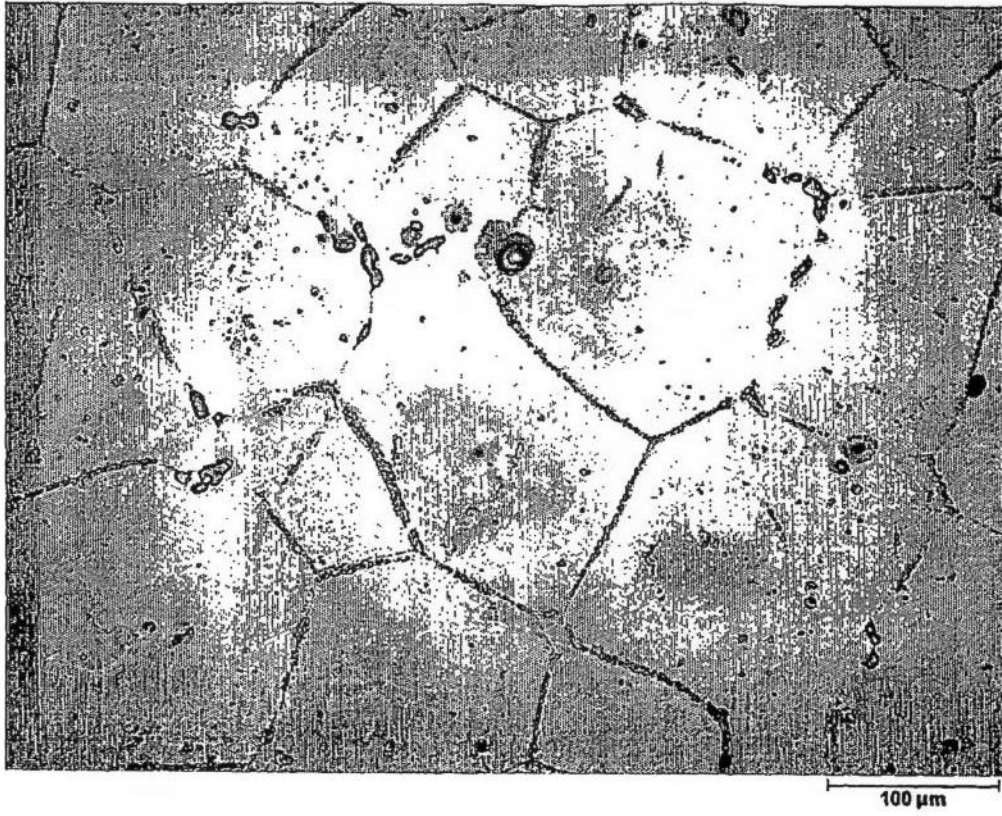


Fig 4A

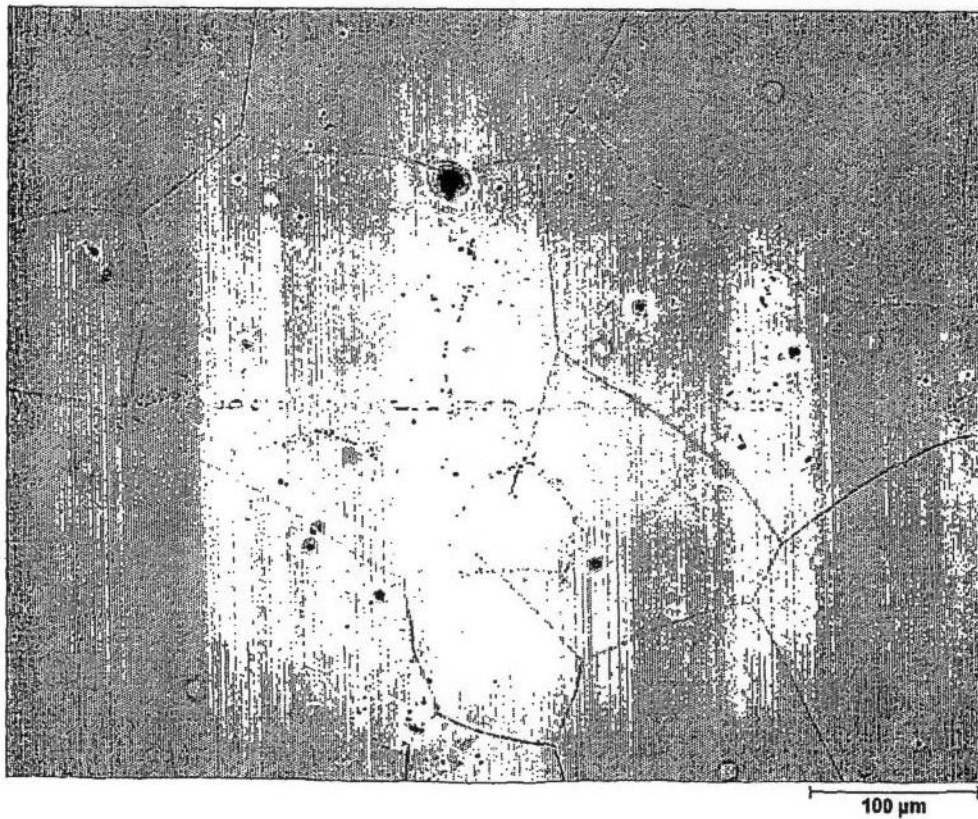


Fig 4B