



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 449 094

61 Int. Cl.:

C22C 14/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 14.09.2006 E 06814662 (0)
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 17.07.2013 EP 1941068

(54) Título: Método para preparar aleaciones de titanio que tienen resistencia mecánica y resistencia a la corrosión mejoradas

(30) Prioridad:

19.09.2005 US 717761 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 18.03.2014

(73) Titular/es:

TITANIUM METALS CORPORATION (100.0%) 224 Valley Creek Boulevard, Suite 200 Exton, PA 19341, US

(72) Inventor/es:

GRAUMAN, JAMES S.; FOX, STEPHEN P. y NYAKANA, STACEY L.

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

DESCRIPCIÓN

Método para preparar aleaciones de titanio que tienen resistencia mecánica y resistencia a la corrosión mejoradas

Descripción de la invención

Campo de la invención

10

25

30

35

40

45

50

55

60

La presente invención se refiere a una nueva aleación de titanio donde se consigue una resistencia mecánica y resistencia a la corrosión mejoradas por medio del uso de carbono como agente de formación de aleación a la base de titanio o a una de las aleaciones de titanio.

Descripción de la Técnica Relacionada

El titanio, que es un metal reactivo, está basado en la formación y estabilidad de una película superficial de óxido para la resistencia a la corrosión. En condiciones estables, el titanio puede demostrar un comportamiento resistente a la corrosión destacable. Lo contrario también es cierto, no obstante, ya que cuando la película se desestabiliza, pueden generarse tasas de corrosión extremadamente elevadas. Estas condiciones de inestabilidad son generalmente en los dos extremos de la escala de pH. Las disoluciones fuertemente ácidas o alcalinas pueden crear inestabilidad en la película de óxido de titanio.

Normalmente, de acuerdo con la práctica de la técnica anterior, cuando se usa titanio en un área de estabilidad incierta de película de óxido, se han añadido elementos de formación de aleaciones al titanio para mejorar la estabilidad de la película de óxido, aumentando de este modo su utilidad eficaz en los extremos de pH. Se ha comprobado que esta práctica es la más eficaz para el extremo ácido de la escala de pH, en el cual la formación de aleaciones puede aumentar la estabilidad de la película de óxido hasta 2 unidades de pH o más. Debido a que el pH se mide en escala logarítmica, esto se traduce en un aumento de potencial en cuanto a la pasividad de más de 100 veces en condiciones ácidas fuertemente agresivas, tal como ebullición de HCl. Varios elementos de formación de aleaciones han mostrado diferentes grados de éxito a este respecto, tal como molibdeno, níquel, tántalo, niobio y metales preciosos. De este grupo, los metales del grupo de platino (PGM) ofrecen, con mucho, la protección más eficaz frente a la corrosión. Los metales del grupo del platino son platino, paladio, rutenio, rodio, iridio y osmio.

Stern y col. demostraron esto en 1959 en un documento titulado "The influence of Noble Metal Alloy Additions on the Electrochemical and Corrosion Behavior of Titanium". Encontraron que una cantidad tan pequeña como un 0,15 % de adiciones de formación de aleación de Pd o Pt mejoraba en gran medida la estabilidad de la película de óxido sobre el titanio, y de este modo la resistencia a la corrosión, en medio ácido reductor caliente. Por consiguiente, durante muchos años el titanio de calidad ASTM 7 (Ti-.15Pd) ha sido el material normalizado escogido para su uso en condiciones corrosivas severas en las cuales el titanio no aleado se somete a corrosión. Más recientemente, se ha usado (Ti-.05Pd) de Calidad ASTM 16 como sustituto directo de calidad 7 debido a que es más rentable y proporciona un nivel de resistencia a la corrosión próximo al de calidad 7. De este modo, existe tendencia a considerarlos equivalentes en aplicaciones de corrosión menos drásticas.

El mecanismo de protección que permiten las adiciones metálicas del grupo del platino es uno de una mayor despolarización catódica. Los metales del grupo del platino permiten un sobre-voltaje de hidrógeno menor en medio ácido, lo que aumenta de este modo los parámetros cinéticos de la parte catódica de la reacción electroquímica. Estos parámetros cinéticos mayores se traducen en un cambio de la pendiente de la semi-reacción catódica, lo que conduce a un potencial de corrosión más noble para el titanio. El comportamiento anódico activo/pasivo del titanio permite que un pequeño cambio del potencial de corrosión (polarización) lleve a cabo un gran cambio de la tasa de corrosión.

El problema de formar aleaciones de titanio con cualquiera de los elementos listados anteriormente es el coste añadido de hacerlo. Cada uno de los elementos listados anteriormente son más costosos que el titanio, lo que genera un producto costoso con el fin de lograr la protección frente a la corrosión mejorada y deseada. El coste de añadir una pequeña cantidad de paladio (un 0,15 %) puede doblar literalmente o triplicar el coste del material (dependiendo del precio vigente de paladio y titanio).

Aunque las prácticas de la técnica anterior descritas con anterioridad son eficaces para mejorar la resistencia a la corrosión del titanio en condiciones de corrosión severa, las adiciones que forman aleaciones de metales preciosos y especialmente de metales del grupo del platino son extremadamente costosas y, de este modo, de viabilidad limitada para el usuario final. Una aleación con el rendimiento de calidad ASTM 7, pero con un coste más parecido al del titanio de calidad ASTM 2 comercialmente puro (Ti-12O), sería una gran ventaja para los usuarios finales del titanio.

Adicionalmente, el titanio de calidad 2 comercialmente puro es el que más se usa comercialmente para el proceso químico y para aplicaciones marinas. La calidad ASTM 2 se puede formar y fabricar fácilmente. Esta calidad de titanio ofrece la resistencia mecánica más elevada para una calidad comercialmente pura al tiempo que mantiene la

resistencia a una forma particular de corrosión denominada fisuración por corrosión y tensión (SCC). Las calidades titanio 3 y 4 (con elevados niveles de oxígeno, en comparación con la calidad 2, para producir una resistencia mecánica añadida), al tiempo que deseables desde el punto de vista puramente de resistencia mecánica, no se pueden usar debido a su propensión a SCC en medios de cloruro, tales como el agua de mar, debido a estos niveles elevados de oxígeno.

Tradicionalmente, se ha usado el oxígeno como el principal agente de refuerzo en las calidades 1-4 de titanio comercialmente puro. No obstante, cuando los niveles de oxígeno superaron un 0,20 %, la susceptibilidad de la fisuración por corrosión y tensión se vuelve muy elevada. De este modo, a pesar de sus niveles de resistencia mecánica deseados, lo que podría conducir a componentes de peso más ligero, normalmente los usuarios finales evitan las calidades 3 y 4, con niveles de oxígeno por encima del valor límite de 0,20 %, cuando están presentes medios con cloruro.

De este modo, una aleación con todas las características deseables de la calidad 2 comercialmente pura, tales como aptitud de conformación y resistencia frente a SCC, y la resistencia mecánica más elevada del titanio de calidad 3 ó 4 comercialmente puro, resultaría muy apreciada por muchos usuarios de titanio, tales como los mercados de proceso químico y marino o naval. El uso de esta aleación resistente a la fisuración por SCC y de elevada resistencia mecánica permitiría calibres menores, lo que se traduciría en componentes de menor peso y menores costes ya que se requiere menos titanio. El documento JP 1222026 A se refiere a un método para fabricar titanio y aleaciones de titanio que contienen carbono.

Sumario de la invención

10

25

30

35

40

45

50

60

65

La invención de la presente solicitud proporciona, en lugar de la formación de aleaciones con elementos caros, el uso de elementos baratos de formación de aleaciones que consiguen una resistencia a la corrosión muy mejorada del titanio sometido a aplicaciones corrosivas severas y una resistencia mecánica mejorada, en comparación con el titanio de calidad ASTM 2 comercialmente puro, y de este modo es ventajoso a este respecto en comparación con las prácticas de la técnica anterior comentadas anteriormente. Además, la invención permite una aleación con propiedades de corrosión equivalentes, propiedades mecánicas mejoradas y un coste muy reducido en comparación con el titanio de aleación PGM. tal como el de calidad ASTM 7.

De acuerdo con la invención, se proporciona un método como se ha definido en la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas. Se ha determinado que se puede conseguir una aleación de titanio que exhiba una resistencia a la corrosión mejorada, en comparación con la calidad ASTM 2, por medio del uso de carbono como elemento primario de formación de aleaciones. Se puede alear la aleación descrita de este modo con carbono dentro del intervalo de un 0,2 a un 4 por ciento en peso, con un intervalo preferido de un 0,5 a un 2,0 por ciento en peso. De acuerdo con la invención, una alación producida de este modo con un intervalo preferido de adición de carbono ofrece mejoras tanto en la resistencia frente a la corrosión como de resistencia mecánica en comparación con el titanio no aleado (calidades ASTM 1-4) y el titanio aleado con PGM (calidades ASTM 7 y 16). El intervalo preferido anteriormente mencionado permite la retención de la aptitud de conformación de la aleación, que es deseable para la facilidad de fabricación. Además, se puede soldar la aleación con una pequeña o nula degradación en el comportamiento frente a la corrosión. Esta aleación también puede contener de un 0,1-0,5 por ciento en peso de silicio para mejorar la resistencia mecánica hasta un nivel mayor uniforme. Dicha aleación también será capaz de sustituir las calidades ASTM 3 y 4 para su uso en medios que contienen cloruro sin el potencial de fisuración por corrosión y tensión.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de barras que muestra el efecto de carbono y silicio sobre las propiedades mecánicas;

La Figura 2 es un microfotografía con un aumento de 200 veces de una aleación de Ti-1C; y

La Figura 3 es una microfotografía similar a la de la Figura 2 de una aleación de Ti-2C.

55 Descripción de las realizaciones preferidas y ejemplos específicos

En el trabajo experimental que conduce a la invención, se llevó a cabo un ensayo de propiedades mecánicas con aleaciones de titanio que tenían niveles variables de carbono con resultados excelentes. Como se muestra en la Figura 1, la formación de aleaciones con niveles pequeños de carbono puede producir aumentos de hasta un 40 % de la resistencia mecánica, lo que conduce a aleaciones con resistencia mecánica igual o mayor que la calidad ASTM 3 típica.

Adicionalmente, como se muestra en la Figura 1, la formación de aleaciones con carbono y silicio puede producir aumentos incluso mayores del rendimiento de resistencia mecánica, en comparación con la calidad de titanio 2 comercialmente puro, que da lugar a aleaciones de resistencia mecánica más elevada que la calidad ASTM 3.

En el trabajo experimental que conduce a la invención, también se llevó a cabo el ensayo de corrosión general con aleaciones de titanio que tenían niveles variables de carbono con resultados excelentes. Como se muestra en las Tablas 1 y 2, la práctica de la invención puede ser mucho más eficaz que el titanio no aleado. Como se puede observar en la Tabla 2, las aleaciones con un 2 por ciento en peso de carbono ofrecen una resistencia frente a la corrosión equivalente al titanio de calidad ASTM 7 (Ti-0,95Pd), que es considerado la aleación de titanio más resistente a la corrosión disponible comercialmente.

De igual forma, la Tabla 2 compara las tasas de corrosión para varias de las aleaciones de carbono que contienen una soldadura. Como queda demostrado por los resultados, existe muy poca degradación que ocurre cuando se sueldan estas aleaciones de carbono, lo que es una consideración importante en términos de cualquier recipiente de titanio, intercambiador de calor u otra fabricación de componente cuando están presentes soldaduras.

Tabla 1 - Tasas de Corrosión para aleaciones de Ti-C en Ácido Clorhídrico en Ebullición

	Tasas de corrosión en mpy (micrómetros/m)				
Conc. HCI	Ti-0,016C*	Ti-,16C**	Ti-,32C**	Ti-1C	Ti-1,5C
0,1	0	0	0	0	
0,3	11,1 (308,3)	3,7 (102,8)	0	0	
0,5	27,1 (753)	11 (305,5)	4,3 (119,7)	0	
1,0	61,9 (1.719,5)	29,5 (809,4)	12,5 (347,2	0,2 (5,6)	
1,5	112 (3.111,1)	50 (1.388,9)	30 (833,3)	0,2 (5,6)	0,5 (13,9)
2,0				0,7 (19,5)	
2,5				1,6 (44,4)	
3,0				2,5 (69,4)	1,2 (33,3)
3,5				208 (5.777,8)	
4,0					2,4 (66,7)
*Nota: Ti-0,016C es equivalente a titanio de Calidad ASTM 2 (no aleado).					

Tabla 2 - Comparación de las Tasas de Corrosión en Ácido Clorhídrico en Ebullición

Material de Ensayo	Tasa de Corrosión @ HCl de 1%	Tasa de Corrosión @ HCl de 1,5%	Tasa de Corrosión @ HCl de 3%	Tasa de Corrosión @ HCl de 5%
Calidad ASTM 2	60 (1.666,7)		250 (6.944,4)	850 (23.611,1)
Calidad ASTM 7	0,4 (11,2)		1,3 (36,1)	4,5 (125)
Ti-0,3C**	12,5 (347,2)		102 (2.833,3)	
Ti-1,0C	0,2 (5,6)		2,5 (69,4)	430 (11.944,4)
Ti-1,5C		0,4 (11,2) (1,5%)	1,2 (33,3)	5,1 (141,6)
Ti-1,5C (soldadura)			1,2 (33,3)	12 (333,3)
Ti-2,0C		0,4 (11,2) (1,5%)	1,1 (30,5)	4,0 (111,1)
Ti-2,0C (soldadura)			1,2 (33,3)	9 (250)
Ti-3,0C**		0,5 (13,9) (1,5%)	1,3 (36,1)	3,6 (99,9)

Nota: Las tasas de corrosión están todas listadas en mpy (milésimas de pulgada/yarda) (micrómetros/m)

De igual forma, en la práctica de la invención también se pueden reducir las tasas de corrosión en ácidos oxidantes. Esto se ilustra en la Tabla 3 para ácido nítrico concentrado. En este ejemplo, el titanio aleado con carbono se comporta mucho mejor que el calidad ASTM 7 (aleación Ti-PGM), que no ofrece protección con respecto a la calidad 2 comercialmente pura en ácido fuertemente oxidante. La formación de aleaciones de carbono reduce las tasas de corrosión en ácido nítrico en un 50%, con una adición tan pequeña como un 0,15 % en peso.

20

10

15

^{**} Nota: no de acuerdo con la invención

Tabla 3 - Tasas de Corrosión en Ácido Nítrico

Material de Ensayo	Disolución	Tasa de Corrosión (mpy) (micrómetros/m)	Comentarios	
Calidad ASTM 2	40 % @ Ebullición	24 (667,2)	De archivos de datos	
Calidad ASTM 7	40 % @ Ebullición	25 (695)	De archivos de datos	
Ti-0,01 6C (equivalente a Gr 2)	40 % @ Ebullición	27 (750,6)	Exposición de 96 h	
Ti-0,15C**	40 % @ Ebullición	12 (333,6)	Exposición de 96 h	
Ti-0,3C**	40 % @ Ebullición	10 (278)	Exposición de 96 h	
Ti-1,0C	40 % @ Ebullición	12 (333,6)	Exposición de 96 h	
** Nota: no de acuerdo con la invención				

En el trabajo experimental que conduce a la invención también se determinó, a través de ensayo de corrosión fisurada, que el metal de titanio, dentro de una fisura, puede protegerse de forma eficaz por medio de la aplicación de una aleación de la invención. El titanio aleado de esta forma con carbono ofrece una resistencia mejorada frente a la corrosión por fisuración en comparación con el titanio no aleado (Calidad ASTM 2). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 - Resultados de corrosión por fisuración

Material de Ensayo	Disolución	% de Superficies Atacadas	Gravedad de la corrosión
Calidad ASTM 2	NaCl 5 %, pH 3	50 (1.390)	Ataque moderado
Calidad ASTM 7	NaCl 5 %, pH 3	0	Sin ataque
Ti-0,5C	NaCl 5 %, pH 3	0	Sin ataque
Ti-1,0C	NaCl 5 %, pH 3	0	Sin ataque
Calidad ASTM 2	NaCl 5 %, pH 1	100 (2.780)	Ataque severo
Calidad ASTM 7	NaCl 5 %, pH 1	0	Sin ataque
Ti-0,5C	NaCl 5 %, pH 1	10 (27,8)	Ataque ligero
Ti-1,0C	NaCl 5 %, pH 1	0	Sin ataque
** Nota: no de acuerdo con la invención			

Los ensayos de corrosión por fisuración que conducen a la invención se llevaron a cabo sobre la aleación con resultados excelentes. La aleación no mostró evidencia de SCC en el ensayo de plegado en U como se muestra en la Tabla 5, exhibió excelentes proporciones de TTF (Tiempo hasta el Fallo) en el ensayo de tasa de tensión baja (SSR), que se define como la proporción de tiempo hasta el fallo en aire con respecto al tiempo hasta el fallo en el medio, que en este caso fue agua de mar. Se considera que una proporción de un 90% es indicativa de resistencia frente a SCC.

Tabla 5: Ensavo de Corrosión por Tensión de Aleaciones Ti-C

Material de Ensayo	Medio	TTF (h)	Proporción de TTF	
Ti-0,3C**	Aire	91,5	NA	
Ti-0,3C**	Agua de Mar	94,5	103%	
** Nota: no de acuerdo con la invención				

Se entiende bien que la resistencia a la corrosión de titanio depende de la estabilidad de la película de óxido. La película de óxido se puede desestabilizar en condiciones ácidas agresivas que tienen como resultado tasas de corrosión muy elevadas. La adición de elementos de formación de aleaciones tales como paladio u otros PGM tiende a modificar el sobre-voltaje de hidrógeno sobre la superficie de titanio dando como resultado potenciales más nobles para el metal en estos tipos de medios corrosivos. Esta modificación noble en el potencial de corrosión del metal permite una reducción dramática de la tasa de corrosión. Además, es posible que los sitios de metal noble dentro de la matriz de película de óxido de titanio actúen para proteger galvánicamente el resto de la superficie de titanio. Esto se ha observado dramáticamente a través del uso de aplicados sobre la superficie de titanio, en los cuales la capacidad del titanio para ser fácilmente polarizado permitió proteger grandes áreas superficiales por medio de relaciones de área muy pequeñas de un metal precioso.

También se sabe bien que el carbono es un elemento muy noble, que está muy cerca del platino en la serie galvánica. Normalmente el carbono se considera un elemento intersticial en el titanio, que se coloca dentro del armazón cristalográfico del titanio, como el oxígeno. Los elementos intersticiales pueden aumentar dramáticamente la resistencia mecánica del titanio con adiciones incrementales muy pequeñas. Se puede añadir oxígeno como agente que confiere resistencia mecánica al titanio hasta niveles de hasta un 0,4 por ciento en peso o más hasta que

ES 2 449 094 T3

la red cristalina del titanio se vea tan tensionada que el titanio pierda ductilidad y se vuelva más susceptible de fisuración por corrosión y tensión (SCC).

No obstante, en el caso de carbono, parece que una vez que el nivel de carbono excede cierta concentración nominal, tal como un 0,1 por ciento en peso o menos, el elemento entonces comienza a depositarse dentro de la matriz de titanio más como paladio. Esto se puede observar en la microfotografías, las Figuras 2 y 3, en las cuales se observan fácilmente "islas" o cavidades de carbono o compuestos de carbono intermetálicos. Esto explica porqué los niveles de resistencia mecánica aumentan rápidamente a medida que se introduce por primera vez carbono y el carbono se desplaza hasta los sitios intersticiales, pero la resistencia mecánica se nivela rápidamente a medida que se añade carbono adicional y se desplaza al interior de la matriz, donde tiene lugar la formación de resistencia mecánica de manera mucho más lenta. De este modo, la red cristalina no se ve tensionada como con los niveles crecientes de oxígeno y la aleación puede mantener buena ductilidad y permanecer resistente a SCC.

Se llevaron a cabo ensayos de doblado sobre una chapa de titanio como una indicación de la ductilidad. El titanio de calidad ASTM 2 debe pasar un doblado 4M, donde T indica el calibre del titanio. En nuestros estudios de acuerdo con la invención, todas las aleaciones de titanio-carbono que contenían hasta un 2 % de carbono, pasaron el criterio de doblado 4 M, lo que indicó que la aleación de la invención sería capaz de lograr unas características de fabricación y procesado en frío similares a las del titanio de calidad ASTM 2.

Además, es imperativo producir una aleación destinada a ser usada en la industria de procesado químico por medio de laminado en frío para dar lugar a bobinas grandes. Este es el método más rentable para producir un fleje o chapa fina de titanio. Durante el curso de este estudio se llevaron a cabo una serie de ensayos de laminado en frío sobre las aleaciones de la invención. Típicamente, una aleación de titanio debe ser apta para laminado en frío 45 % para ser considerada apta para producción de flejes. Se pudieron laminar en frío todas las aleaciones de titanio-carbono hasta, y que incluían, 2 % en peso, hasta un valor de 70 %, bien por encima del 45 % necesario. De este modo, la invención será apta para producir un fleje laminado en frío.

Se presume que el carbono que reside en la matriz de titanio es responsable de una resistencia frente a la corrosión mejorada. De este modo, estas "islas" de carbono o carbono intermetálico actúan para ennoblecer el potencial de corrosión, reduciendo significativamente las tasas de corrosión. Estos sitios nobles también actúan para proteger galvánicamente la superficie de titanio.

Las ventajas de coste de la aleación de la invención con respecto a las aleaciones convencionales de titanio mejoradas son enormes. Específicamente, a cualquier adición en porcentaje en peso, el coste incremental de esta aleación con respecto al coste de base del titanio es despreciable y, de hecho, puede ser menor que el titanio de calidad 2 ya que los costes de las materias primas son menores para carbono que para la esponja de titanio. Por el contrario, el coste incremental de la calidad 7, que es titanio aleado con un 0,15 % de paladio, con respecto al titanio de calidad 2 comercialmente puro, es del orden de 15 dólares/libra (33,3 dólares/kg). Todavía, ambos parecerían ofrecer la misma resistencia a la corrosión en un medio de HCl en ebullición y parece que la aleación de la invención ofrece un rendimiento mejorado frente a la corrosión en un medio ácido oxidante tal como ácido nítrico.

La invención también proporciona ventajas significativas con respecto al suministro y disponibilidad del material resistente a la corrosión. Específicamente, los usuarios no usarán normalmente las aleaciones de titanio de la invención que contienen un PGM debido al coste añadido de inventariar estos metales de alto coste. De este modo, estas calidades tienen tendencia a estar menos disponibles que las calidades normalizadas de titanio que no contienen un PGM aleado. Por consiguiente, los tiempos de suministro tienden a ser más largos ya que normalmente se requiere que los fabricantes procesen estas fracciones fundidas con sus programas de fusión cuando el tiempo lo permita. Mientras tanto, las calidades normales de titanio (sin la adición de un metal precioso) se encuentran en producción y se someten a inventariado según una base rutinaria y se pueden añadir fracciones fundidas adicionales sin retrasos de tiempo.

El término "corrosión", según se usa en el presente documento en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se define como la reacción química o electroquímica entre un material, normalmente un metal, y su entorno que produce un deterioro del material y sus propiedades. Todos los porcentajes están en "porcentaje en peso".

55

10

20

25

30

35

40

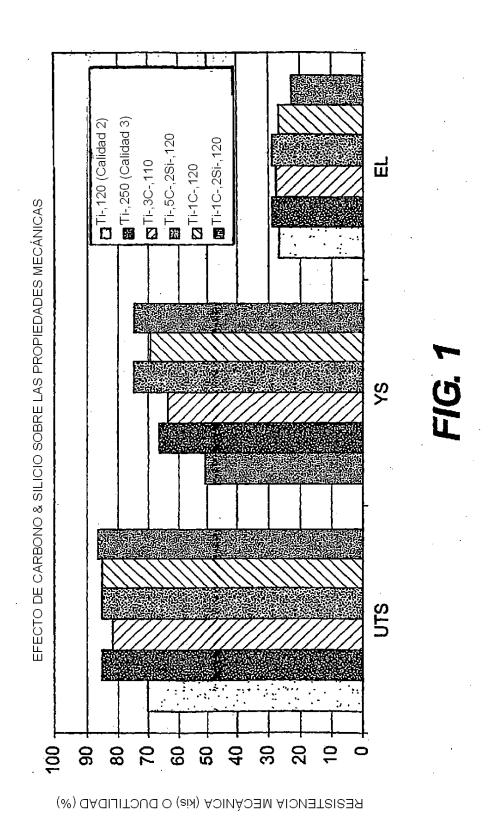
45

50

ES 2 449 094 T3

REIVINDICACIONES

- 1. Un método para preparar una aleación de titanio, comprendiendo el método:
- someter el titanio a aleación con carbono para formar una aleación que comprende carbono y el titanio de equilibrio y cualesquiera impurezas inevitables, donde dicho carbono comprende de un 0,5 a un 2,0% en peso de dicha aleación; y laminar en frío la aleación desde un 45 % hasta un 70%.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, donde una microestructura de dicha aleación de titanio comprende islas de carbono o compuestos de carbono intermetálicos.



8

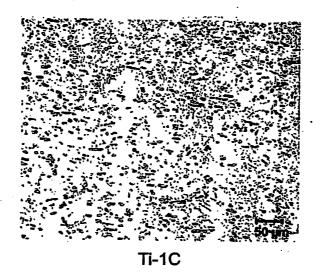


FIG. 2

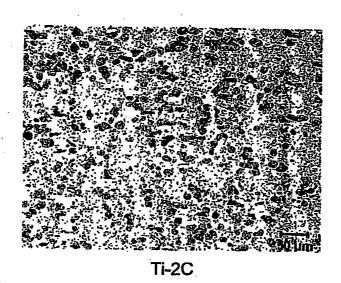


FIG. 3