

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 776**

51 Int. Cl.:

C22C 1/03 (2006.01)

C22C 23/00 (2006.01)

C22C 21/00 (2006.01)

C22F 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2011 E 11721631 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2465955**

54 Título: **Aplicación de aleación maestra de aluminio-circonio-carbono en el procedimiento de deformación de magnesio o aleación de magnesio**

30 Prioridad:

15.03.2011 CN 201110060746

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

15.01.2015

73 Titular/es:

**SHENZHEN SUN XING LIGHT ALLOYS
MATERIALS CO., LTD. (100.0%)
Building A, Sunxing Plant Hi Tech industrial
District, Gongming Town, Baoan District
Shenzhen, Guangdong 518081, CN**

72 Inventor/es:

**CHEN, XUEMIN;
YE, QINGDONG;
YU, YUEMING y
LI, JIANGUO**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 526 776 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

Aplicación de aleación maestra de aluminio-circonio-carbono en el procedimiento de deformación de magnesio o aleación de magnesio

5

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un uso de la aleación intermedia basada en Al en el procesamiento, especialmente al uso de la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono en el procesamiento por forjado de magnesio y aleación de magnesio.

10

Antecedentes de la invención

[0002] El uso de magnesio y aleación de magnesio en las industrias empezó en los años 30. Como el magnesio y las aleaciones de magnesio son los materiales metálicos estructurales más ligeros actualmente, y tienen las ventajas de baja densidad, alta resistencia específica y rigidez, buena absorción de choques por amortiguamiento, conductividad térmica y características de protección electromagnética, excelente maquinabilidad, tamaño de piezas estable, fácil recuperación, y similares, el magnesio y las aleaciones de magnesio, especialmente las aleaciones de magnesio forjadas, poseen potencial de utilización extremadamente enorme en el campo del transporte, ingeniería de materiales estructurales y electrónica. Aleación de magnesio forjada se refiere a la aleación de magnesio formada por procedimientos de moldeo plástico tales como extrusión, laminado, forjado y similares. Sin embargo, debido a las limitaciones en, por ejemplo, la preparación de materiales, técnicas de procesamiento, características y coste anticorrosivo, el uso de la aleación de magnesio, especialmente aleación de magnesio forjada, está muy lejos del acero y las aleaciones de aluminio en términos de cantidad de utilización, produciendo una tremenda diferencia entre el potencial de desarrollo y la aplicación práctica de las mismas, que nunca se produce en ningún otro material metálico.

15

20

25

[0003] La diferencia del magnesio de otros metales comúnmente usados, tales como hierro, cobre y aluminio, se basa en que su aleación presenta estructura cristalina hexagonal muy compacta, tiene solo 3 sistemas de deslizamiento independientes a temperatura ambiente, es malo en el forjado plástico y está significativamente afectado por los tamaños de grano en términos de propiedad mecánica. La aleación de magnesio tiene un intervalo relativamente amplio de temperatura de cristalización, conductividad térmica relativamente baja, contracción de volumen relativamente grande, grave tendencia al engrosamiento por crecimiento de granos y defectos de la generación de porosidad por encogimiento, termofisuración y similares durante el fraguado. Como el tamaño de grano más fino facilita reducir la porosidad de encogimiento, disminuir el tamaño de la segunda fase y reducir los defectos en el forjado, el refinado de los granos de la aleación de magnesio puede acortar la distancia de difusión requerida por la disolución sólida de fases de límite de grano corto, y a su vez mejora la eficiencia del tratamiento térmico. Adicionalmente, el tamaño de grano más fino contribuye a mejorar las características anticorrosivas y la maquinabilidad de las aleaciones de magnesio. La aplicación de refinador de granos en el refinado de los fundidos de aleación de magnesio es un medio importante para mejorar los rendimientos completos y formar propiedades de aleaciones de magnesio. El refinado del tamaño de grano puede no solo mejorar la resistencia de las aleaciones de magnesio, sino también la plasticidad y dureza de las mismas, permitiendo así el procesamiento plástico a gran escala y la industrialización a bajo coste de los materiales de aleación de magnesio.

30

35

40

[0004] Se encontró en 1937 que el elemento que tenía efecto significativamente refinador para el tamaño de grano de magnesio puro era el Zr. Los estudios han mostrado que el Zr puede inhibir eficazmente el crecimiento de granos de la aleación de magnesio, de manera que se refina el tamaño de grano. El Zr puede usarse en Mg puro, aleaciones basadas en Mg-Zn y aleaciones basadas en Mg-RE, pero no puede usarse en aleaciones basadas en Mg-Al y aleaciones basadas en Mg-Mn, ya que tiene una solubilidad muy pequeña en magnesio líquido, es decir, solo el 0,6 % en peso del Zr disuelto en el magnesio líquido durante la reacción peritética, y precipitará formando compuestos estables con Al y Mn. Las aleaciones basadas en Mg-Al son las aleaciones de magnesio comercialmente disponibles más populares, pero tienen las desventajas de granos de colada relativamente gruesos, e incluso cristales columnares gruesos y cristales en forma de abanico, produciendo dificultades en el procesamiento por forjado de lingotes, tendencia a la fisuración, baja tasa de productos acabados, mala propiedad mecánica y muy baja tasa de forjado plástico, que afecta adversamente la producción industrial de las mismas. Por tanto, el problema existió en que el refinado de los granos colados de la aleación de magnesio debe tratarse en primer lugar con el fin de lograr la producción a gran escala. Los procedimientos para refinar los granos de aleaciones basadas en Mg-Al comprenden principalmente el procedimiento de recalentamiento, procedimiento de adición de elementos de las tierras raras y procedimiento de inoculación de carbono. El procedimiento de recalentamiento es eficaz hasta cierto

45

50

55

grado; sin embargo, el fundido se oxida gravemente. El procedimiento de adición de elementos de las tierras raras no tiene ni efecto estable ni ideal. El procedimiento de inoculación de carbono tiene las ventajas de amplia fuente de materiales de partida y baja temperatura de operación, y se ha convertido en el principal procedimiento de refinado de granos para aleaciones basadas en Mg-Al. Los procedimientos de inoculación de carbono convencionales añaden MgCO_3 , C_2Cl_6 o similares a un fundido para formar gran cantidad de puntos de masa de Al_4C_3 dispersos en ellas, que son buenos núcleos cristalinos heterogéneos para refinar el tamaño de grano de aleaciones de magnesio. Sin embargo, tales refinadores son raramente adoptados debido a que su adición hace que frecuentemente hierva el fundido. En resumen, no se ha encontrado una aleación intermedia de grano de uso general de la aleación de magnesio, y el intervalo aplicable de diversos procedimientos de refinado del grano depende de las aleaciones o los componentes de las mismas. Por tanto, una clave para lograr la industrialización de las aleaciones de magnesio es encontrar un refinador de grano de uso general que pueda refinar eficazmente granos colados cuando se solidifica magnesio y aleaciones de magnesio y un procedimiento que usa el mismo en producción continua.

Resumen de la invención

15

[0005] Se proporciona el uso de la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio con el fin de tratar los problemas anteriormente mencionados que existen actualmente.

20 **[0006]** La presente invención adopta la siguiente solución técnica: el uso de la aleación intermedia aluminio-circonio-carbono en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio, en el que la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) tiene una composición química de: 0,01 % al 10 % de Zr, 0,01 % al 0,3 % de C, y el resto Al, basado en el porcentaje en peso; el procesamiento por forjado es moldeo plástico; y el uso es para refinar los granos de magnesio o aleaciones de magnesio.

25

[0007] Preferentemente, la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) tiene una composición química de: 0,1 % al 10 % de Zr, 0,01 % al 0,3 % de C, y el resto Al, basado en el porcentaje en peso. Más preferentemente, la composición química es: 1 % al 5 % de Zr, 0,1 % al 0,3 % de C, y el resto Al.

30 **[0008]** Preferentemente, el contenido de impurezas presente en la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) es: Fe de no más del 0,5 %, Si de no más del 0,3 %, Cu de no más del 0,2 %, Cr de no más del 0,2 %, y otros elementos de impurezas individuales de no más del 0,2 %, basado en el porcentaje en peso.

35 **[0009]** Preferentemente, el moldeo plástico se realiza por extrusión, laminado o forjado, o la combinación de los mismos. Cuando el moldeo plástico se realiza por laminado, la colada y el laminado se adoptan preferentemente para formar materiales de chapa o alambre. El procedimiento de colada y laminado comprende realizar secuencial y continuamente las etapas de fusión, ajuste de la temperatura y colada y laminado de magnesio o aleaciones de magnesio. Más preferentemente, la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) se añade al fundido de magnesio o aleaciones de magnesio después de la etapa de ajuste de la temperatura y antes de la etapa de colada y laminado. Todavía más preferentemente, la etapa de ajuste de la temperatura adopta un horno de resistencia, la etapa de colada y laminado adopta el rodillo de colada, el horno de resistencia está provisto de una salida de líquido en el extremo inferior de la pared lateral, los rodillos de colada están provistos de una zona de introducción, una tubería de administración del fundido está conectada entre la salida de líquido y la zona de introducción, y la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono se añade al fundido de magnesio o aleación de magnesio mediante la entrada del refinador de grano. Lo más preferentemente, la entrada del refinador de grano está provista de un agitador que dispersa uniformemente la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono en el fundido de magnesio o aleación de magnesio agitando. Adicionalmente preferentemente, el espacio sobre el fundido de magnesio o aleación de magnesio en la entrada del refinador de grano se llena con gas protector, que es un gas de mezcla de SF_6 y CO_2 .

50

[0010] Más preferentemente, la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono es un alambre que tiene un diámetro de 9 a 10 mm.

55 **[0011]** La presente invención tiene los siguientes efectos técnicos: proporcionar una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) y el uso de la misma en el procesamiento por forjado plástico de magnesio o aleaciones de magnesio como refinador de grano, que tiene las ventajas de gran capacidad de nucleación y buen efecto de refinado del grano; y adicionalmente demostrar un procedimiento de uso de la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono en la colada y el laminado de magnesio y aleaciones de magnesio, que puede conseguir producción continua y a gran escala de materiales de magnesio y aleación de magnesio forjados.

Breve descripción de los dibujos

[0012] La Fig. 1 es un diagrama esquemático que muestra el uso de la aleación intermedia de Al-Zr-C en la producción continua por colada y laminado de magnesio y aleaciones de magnesio según una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la realización preferida

[0013] La presente invención puede explicarse adicionalmente expresamente por ejemplos específicos de la invención facilitados a continuación que, sin embargo, no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

[0014] Se pesaron aluminio puro comercialmente puro, restos de circonio y polvo de grafito en una relación de peso de 96,85 % de Al, 3 % de Zr y 0,15 % de C. El polvo de grafito tuvo un tamaño de partícula promedio de 0,27 mm a 0,83 mm. El polvo de grafito se empapó en 2 g/l de disolución acuosa de KF a 65 ± 3 °C durante 24 horas, se filtró para eliminar la disolución, se secó a 120 ± 5 °C durante 20 horas, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente para su uso. Se añadió el aluminio a un horno de inducción, se fundió y se calentó a una temperatura de 770 ± 10 °C, en el que los restos de circonio y el polvo de grafito impregnado se añadieron secuencialmente y se disolvieron completamente bajo agitación. La mezcla resultante se mantuvo a la temperatura, se agitó continua y mecánicamente para homogeneizarse, y a continuación se procesó por colada y laminado en alambres enrollados que tenían un diámetro de 9,5 mm.

Ejemplo 2

[0015] Se pesaron aluminio puro comercialmente puro, restos de circonio y polvo de grafito en una relación de peso de 90,0 % de Al, 9,7 % de Zr y 0,3 % de C. El polvo de grafito tuvo un tamaño de partícula promedio de 0,27 mm a 0,55 mm. El polvo de grafito se empapó en 2 g/l de disolución acuosa de K_2TiF_6 a 95 ± 3 °C durante 36 horas, se filtró para eliminar la disolución, se secó a 110 ± 5 °C durante 24 horas, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente para su uso. Se añadió el aluminio a un horno de inducción, se fundió y se calentó a una temperatura de 870 ± 10 °C, en el que los restos de circonio y el polvo de grafito impregnado se añadieron secuencialmente y se disolvieron completamente bajo agitación. La mezcla resultante se mantuvo a la temperatura, se agitó continua y electromagnéticamente para homogeneizarse, y a continuación se procesó por colada y laminado en alambres enrollados que tenían un diámetro de 9,5 mm.

Ejemplo 3

[0016] Se pesaron aluminio puro comercialmente puro, restos de circonio y polvo de grafito en una relación de peso de 99,87 % de Al, 0,1 % de Zr y 0,03 % de C. El polvo de grafito tuvo un tamaño de partícula promedio de 0,15 mm a 0,25 mm. El polvo de grafito se empapó en 0,3 g/l de disolución acuosa de K_2TiF_6 a 70 ± 3 °C durante 48 horas, se filtró para eliminar la disolución, se secó a 170 ± 5 °C durante 12 horas, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente para su uso. Se añadió el aluminio a un horno de inducción, se fundió y se calentó a una temperatura de 760 ± 10 °C, en el que el polvo de grafito empapado y los restos de circonio se añadieron secuencialmente y se disolvieron completamente bajo agitación. La mezcla resultante se mantuvo a la temperatura, se agitó continua y mecánicamente para homogeneizarse, y a continuación se procesó por colada y laminado en alambres enrollados que tenían un diámetro de 9,5 mm.

Ejemplo 4

[0017] Se fundió aleación de Mg-5 % de Al en un horno de inducción bajo la protección de una mezcla gaseosa de SF_6 y CO_2 , se calentó a una temperatura de 740 °C, se refinó añadiendo 1 % de aleación intermedia de Al-Zr-C preparada según el Ejemplo 1, se mantuvo a la temperatura constante bajo agitación durante 30 minutos, y se coló directamente en lingotes.

[0018] Se analizó la aleación de Mg-5 % de Al antes y después del refinado y se comparó bajo microscopio electrónico de barrido. Las mediciones se hicieron usando el procedimiento de punto de corte bajo GB/T 6394-2002 para proporcionar un diámetro de grano de aleación promedio de 150 μm para la aleación no refinada, y un diámetro de grano de aleación promedio de 50 μm para la colada de aleación refinada, ambas bajo las mismas condiciones. Los resultados de prueba muestran que las aleaciones intermedias de Al-Zr-C según la presente invención tienen

muy buen efecto en el refinado de los granos de aleaciones de magnesio.

Ejemplo 5

5 **[0019]** Se hace referencia a la Fig. 1, que muestra el uso de la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) como refinador de grano en el procesamiento de chapas de magnesio o de aleación de magnesio. La temperatura del líquido de magnesio o líquido de aleación de magnesio fundido se ajusta en un horno de resistencia 1, de manera que la temperatura de los líquidos sea uniforme y alcance el valor requerido para la colada y el laminado. En el horno de resistencia 1, pueden establecerse múltiples pisos, por ejemplo, 3 pisos, de ajuste de

10 la temperatura, estando los pisos individuales separados por chapas de hierro entre sí, y desbordándose los líquidos sobre las chapas de hierro a un piso inferior. Una salida de líquido 11 está dispuesta en el extremo inferior de una pared lateral del horno de resistencia 1, y conectada con una tubería de administración del fundido 3, que tiene una válvula 31 próxima a la salida de líquido 11. Una entrada de refinador de grano 32 está dispuesta en la pared superior media de la tubería de administración del fundido 3, y está provista de un agitador 321 en ella. El extremo

15 delantero de la tubería de administración del fundido es un puerto contraído aplanado 33, que se extiende en la zona de introducción 6 de los rodillos de colada 71 y 72. Un par de rodillos de colada 81 y 82 o múltiples pares de rodillos de colada, si fuera necesario, pueden disponerse tras los rodillos de colada 71 y 72. La temperatura del líquido de magnesio o de aleación de magnesio 2 que se somete al ajuste de la temperatura se controla a 700 ± 10 °C. A medida que empieza la colada y el laminado, la válvula 31 se abre, el líquido de magnesio o de aleación de

20 magnesio 2 circula en la tubería de administración del fundido 3 y adicionalmente entra en la entrada de refinador de grano 32 bajo la presión del fundido. El alambre 4 de aleación intermedia de Al-Zr-C 4 preparado según cualquiera de los ejemplos anteriores está sin enrollar y se inserta en el fundido que entra en la entrada de refinador de grano 32 como refinador de grano, y se disuelve continua y uniformemente en el fundido de magnesio o de aleación de magnesio para formar una gran cantidad de puntos dispersos de masa de ZrC y Al_4C_3 que actúan de núcleo

25 cristalino. La mezcla se agita por el agitador 321 para proporcionar un líquido de colada 5 que tiene núcleo cristalino uniformemente disperso en ella. El modo por el que el refinador de grano se añade al procesamiento de colada y laminado del magnesio o aleaciones de magnesio evita enormemente la disminución en la capacidad de nucleación producida por la precipitación y disminución del núcleo cristalino cuando se añade refinador de grano de Al-Zr-C a la etapa de ajuste de la temperatura o etapa de fusión previa, mejorando así sustancialmente las características de

30 refinado del grano de la aleación intermedia de Al-Zr-C. Como el líquido de magnesio tiende extremadamente a arder cuando se encuentra con oxígeno, se llena una mezcla gaseosa de 8-15 cm de espesor de SF_6 y CO_2 en el espacio sobre el fundido en la entrada del refinador de grano 32 como gas protector 322. El gas protector 322 puede introducirse de orificios finos y densos dispuestos en el extremo inferior de la pared lateral de la bobina de tubería posicionada sobre el fundido en la entrada de refinador de grano 32. El líquido colado 5 entra en la zona de

35 introducción 6 de los rodillos de colada 71 y 72 mediante el puerto contraído 33 para ser colado y laminado. La temperatura del líquido colado 5 se controla a 690 ± 10 °C y la temperatura del rodillo de colada 71 y 72 se controla entre 250 y 350 °C, con una diferencia de temperatura axial de no más de 10 °C. El líquido colado 5 se cuela y lamina en chapas en bruto de magnesio o aleaciones de magnesio, en las que los granos se refinan durante la colada y el laminado para potenciar las propiedades completas de la aleación de magnesio y mejorar el rendimiento

40 del moldeo y la maquinabilidad de las mismas. Las chapas en bruto se someten a uno o más pares secuenciales de rodillos de colada para proporcionar chapas de magnesio o de aleación de magnesio 9 que tiene el tamaño deseado, en las que los granos de magnesio o aleaciones de magnesio se refinan adicionalmente.

REIVINDICACIONES

1. Un uso de la aleación intermedia de Al-Zr-C en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio, caracterizado porque la aleación intermedia de Al-Zr-C tiene una composición química de: 0,01 % al 5 10 % de Zr, 0,01 % al 0,3 % de C, y el resto Al, basado en el porcentaje en peso; el procesamiento por forjado es moldeo plástico; y el uso es para refinar los granos de magnesio o aleaciones de magnesio.
2. El uso de la aleación intermedia de Al-Zr-C en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio según la reivindicación 1, en el que el contenido de impurezas presente en la aleación intermedia de 10 Al-Zr-C es: Fe de no más del 0,5 %, Si de no más del 0,3 %, Cu de no más del 0,2 %, Cr de no más del 0,2 %, y otro elemento de impureza único de no más del 0,2 %, basado en el porcentaje en peso.
3. El uso de la aleación intermedia de Al-Zr-C en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el moldeo plástico se realiza por extrusión, 15 laminado, forjado o la combinación de los mismos.
4. El uso de la aleación intermedia de Al-Zr-C en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio según la reivindicación 3, en el que el moldeo plástico se realiza por laminado que comprende colada y laminado para formar materiales de chapa o de alambre. 20
5. El uso de la aleación intermedia de Al-Zr-C en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio según la reivindicación 4, en el que el procedimiento de colada y laminado comprende realizar secuencial y continuamente las etapas de fusión, ajuste de la temperatura y colada y laminado de magnesio o aleaciones de magnesio. 25
6. El uso de la aleación intermedia de Al-Zr-C en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio según la reivindicación 5, en el que la aleación intermedia de Al-Zr-C se añade al fundido de magnesio o aleaciones de magnesio después de la etapa de ajuste de la temperatura y antes de la etapa de colada y de laminado. 30
7. El uso de la aleación intermedia de Al-Zr-C en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio según la reivindicación 6, en el que la etapa de ajuste de la temperatura adopta un horno de resistencia, la etapa de colada y laminado adopta rodillo de colada, el horno de resistencia está provisto de una salida de líquido en el extremo inferior de la pared lateral, los rodillos de colada están provistos de una zona de 35 introducción, una tubería de administración del fundido está conectada entre la salida de líquido y la zona de introducción, y la aleación intermedia de Al-Zr-C se añade al fundido de magnesio o aleación de magnesio mediante la entrada de refinador de grano.
8. El uso de la aleación intermedia de Al-Zr-C en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio según la reivindicación 7, en el que la entrada de refinador de grano está provista de un agitador que dispersa uniformemente la aleación intermedia de Al-Zr-C en el fundido de magnesio o aleación de magnesio agitando. 40
9. El uso de la aleación intermedia de Al-Zr-C en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que la aleación intermedia de Al-Zr-C es un alambre que tiene un diámetro de 9 a 10 mm. 45
10. El uso de la aleación intermedia de Al-Zr-C en el procesamiento por forjado de magnesio y aleaciones de magnesio según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que el espacio sobre el fundido de magnesio o aleación de magnesio en la entrada de refinador de grano está lleno de gas protector, que es una mezcla gaseosa de SF₆ y CO₂. 50

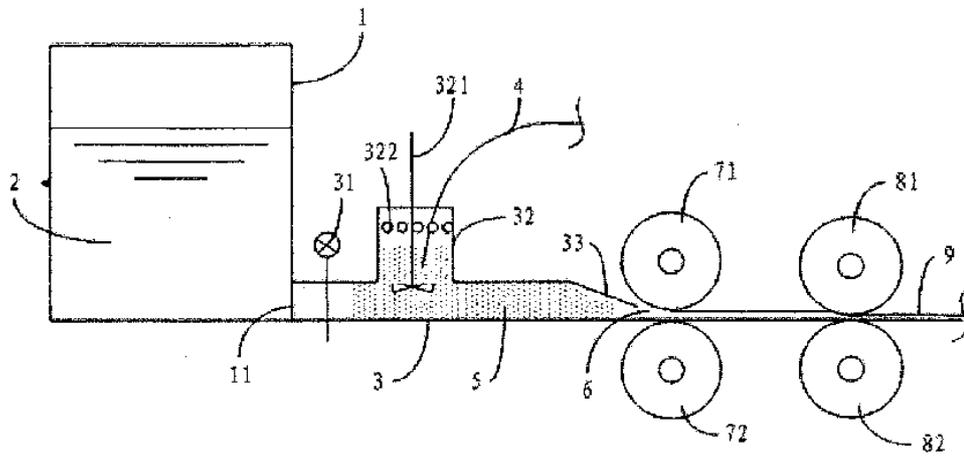


Fig. 1