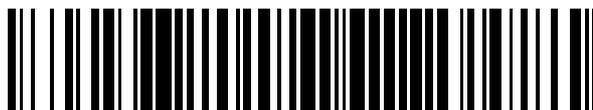


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 777**

51 Int. Cl.:

**C22C 1/03** (2006.01)

**C22C 21/00** (2006.01)

**C22C 23/00** (2006.01)

**B22D 27/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2011 E 11721633 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2476764**

54 Título: **Método preparación de una aleación maestra de Al-Zr-C**

30 Prioridad:

**15.03.2011 CN 201110060734**

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 2 526 777 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

Método preparación de una aleación maestra de Al-Zr-C

## 5 Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un método para la producción de una aleación intermedia como refinador de grano para mejorar el comportamiento de metales y de sus aleaciones, y en particular, a un método para la producción de un intermedio de aluminio-circonio-carbono para refinar los granos de magnesio y de aleaciones de magnesio.

## Antecedentes de la invención

[0002] El uso de magnesio y aleaciones de magnesio en la industria comenzó en la década de 1930. Puesto que el magnesio y las aleaciones de magnesio son los materiales metálicos estructurales más ligeros en la actualidad, y tienen las ventajas de una baja densidad, alta resistencia y rigidez específicas, buena absorción de choques por amortiguación, conductividad térmica, y comportamiento como blindaje electromagnético, excelente maquinabilidad, tamaño estable de piezas, fácil recuperación, y similares, el magnesio y las aleaciones de magnesio, en particular las aleaciones de magnesio forjado poseen un potencial de utilización enorme en el campo del transporte, ingeniería de materiales estructurales y electrónica. Aleación de magnesio forjado se refiere a la aleación de magnesio formada por métodos de moldeo plástico tales como extrusión, laminado, forjado, y similares. No obstante, debido a las limitaciones, por ejemplo, en la preparación de materiales, técnicas de procesamiento, comportamiento anticorrosión y costes, el uso de aleaciones de magnesio, en particular de aleaciones de magnesio forjado, está muy por detrás del de las aleaciones de acero y aluminio en términos de cantidad utilizada, dando lugar a una tremenda diferencia entre el potencial de desarrollo y su aplicación práctica, que nunca ocurre con ningún otro material metálico.

[0003] La diferencia del magnesio con respecto a otros metales usados habitualmente tales como el hierro, cobre, y aluminio se encuentra en que sus aleaciones presentan una estructura cristalina hexagonal empaquetada cerrada, únicamente tiene 3 sistemas de deslizamiento independientes a temperatura ambiente, es pobre en el forjado de plástico, y se ve muy afectado por el tamaño de los granos en términos de propiedades mecánicas. Las aleaciones de magnesio tienen un intervalo de temperaturas de cristalización relativamente amplio, una conductividad térmica relativamente baja, una contracción volumétrica relativamente grande, una gran tendencia al engrosamiento de los granos, y defectos de generación de porosidad por contracción, fisuración por calor, y similares durante el fraguado. Puesto que un tamaño de grano más fino facilita la reducción de la porosidad por contracción, reduciendo el tamaño de la segunda fase, y reduciendo los defectos en el forjado, el refinado de los granos de la aleación de magnesio puede acortar la distancia de difusión necesaria por la solución sólida de fases limítrofes de grano corto, y a su vez mejora la eficiencia del tratamiento térmico. Además, el tamaño de grano más fino contribuye a mejorar el comportamiento anticorrosivo y la maquinabilidad de las aleaciones de magnesio. La aplicación de refinador de grano en el refinado de fundidos de aleaciones de magnesio es un medio importante para mejorar el comportamiento global y las propiedades de formación de las aleaciones de magnesio. El refinado del tamaño de grano puede mejorar no sólo la resistencia de las aleaciones de magnesio, sino también su plasticidad y dureza, permitiendo así el procesamiento de plásticos a gran escala y la industrialización a bajo coste de los materiales de aleaciones de magnesio.

[0004] En 1937 se encontró que el elemento que tiene efectos de refinado significativos para el tamaño de grano de magnesio puro es el Zr. Los estudios han demostrado que el Zr puede inhibir eficazmente el crecimiento de granos de aleaciones de magnesio, refinando así el tamaño de grano. El Zr se puede usar en Mg puro, aleaciones a base de Mg-Zr, y aleaciones a base de Mg-RE, pero no se puede usar en aleaciones a base de Mg-Al y en aleaciones a base de Mg-Mn, puesto que tiene una solubilidad muy baja en magnesio líquido, es decir, sólo el 0,6 % en peso de Zr se disuelve en magnesio líquido durante la reacción peritética, y precipitará formando compuestos estables con Al y Mn. Las aleaciones a base de Mg-Al son las aleaciones de magnesio disponibles en el mercado más populares, pero tienen la desventaja de producir granos de fundición relativamente bastos, e incluso cristales columnares bastos y cristales con forma de abanico, dificultando el procesamiento de forjado de lingotes, con tendencia a la fisuración, baja tasa de producto acabado, malas propiedades mecánicas, y muy baja tasa de forjado plástico, lo que afecta negativamente a su producción industrial. Por tanto, existía un problema en el refinado de granos de fundición de aleaciones de magnesio que se debía abordar en primer lugar para conseguir la producción a gran escala. Los métodos para el refinado de los granos de aleaciones a base de Mg-Al comprenden principalmente el método de sobrecalentamiento, el método de adición de elementos de las tierras raras, y el método de inoculación

de carbono. El método de sobrecalentamiento es eficaz en cierta medida; no obstante, el fundido se oxida gravemente. El método de adición de elementos de las tierras raras no tiene efectos estables ni ideales. El método de inoculación de carbono tiene la ventaja de muchas fuentes de materias primas y bajas temperaturas operativas, y se ha convertido en el principal método de refinado de grano para las aleaciones a base de Mg-Al. Los métodos de inoculación de carbono convencionales añaden  $MgCO_3$ ,  $C_2Cl_6$ , o similar a un fundido para formar grandes cantidades de puntos de masa de  $Al_4C_3$  dispersos en él, que son buenos núcleos cristalinos heterogéneos para el refinado del tamaño de grano de aleaciones de magnesio. No obstante, dichos refinadores se adoptan muy de vez en cuando debido a que su adición con frecuencia provoca que el fundido entre en ebullición. En resumen, a diferencia de la industria de las aleaciones de aluminio, en la industria de las aleaciones de magnesio no se ha encontrado una aleación intermedia de grano de uso general, y el espectro aplicable de los diversos métodos de refinado de granos depende de las aleaciones o de sus componentes. Por tanto, una de las claves para conseguir la industrialización de las aleaciones de magnesio es diseñar una aleación intermedia de uso general capaz de refinar eficazmente granos de moldeo cuando se solidifica magnesio y aleaciones de magnesio y un método capaz de producir la aleación intermedia para el refinado de granos a bajo coste y a gran escala.

### Resumen de la invención

**[0005]** Para abordar los problemas anteriores que existen en la actualidad, la presente invención proporciona un método para la producción de una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) mediante el cual se puede producir de forma continua una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) de alta calidad para el refinado de los granos de magnesio y de aleaciones de magnesio a bajo coste y a gran escala.

**[0006]** La presente invención adopta la siguiente solución técnica: un método para la producción de una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C), caracterizado porque la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) tiene una composición química del 0,01 % al 10 % de Zr, del 0,01 % al 0,3 % de C, y el resto de Al, en base al porcentaje en peso; el método de producción que comprende las etapas de:

a) preparación de aluminio comercial puro, circonio metálico, y un material de grafito según los porcentajes en peso de la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono; el grafito es polvo de grafito que tiene un tamaño de partícula promedio de 0,074 mm a 1 mm; y el polvo de grafito se somete a los siguientes tratamientos: se añade a la solución acuosa de KF, NaF,  $K_2ZrF_6$ ,  $K_2TiF_6$  o a sus combinaciones, se empapa durante 12 a 72 horas, se filtra o se centrifuga, y se seca de 80 °C a 200 °C durante 12 a 24 horas;

b) fusión del aluminio comercial puro y su mantenimiento de 700 °C a 900 °C para proporcionar aluminio líquido, al que se añaden el circonio preparado y el polvo de grafito tratado y se funde para proporcionar una aleación en solución; y

c) mantenimiento de las aleaciones en solución de 700 °C a 900 °C en agitación mecánica o electromagnética y la realización del moldeo por fundición.

**[0007]** Preferentemente, la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) tiene una composición química del 0,1 % al 10 % de Zr, del 0,01 % al 0,3 % de C, y el resto de Al. Una composición química más preferida es del 1 % al 5 % de Zr, del 0,1 % al 0,3 % de C, y el resto de Al.

**[0008]** Preferentemente, el contenido de impurezas en la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) es: Fe no superior al 0,5 %, Si no superior al 0,3 %, Cu no superior al 0,2 %, Cr no superior al 0,2 %, y otras impurezas en forma de elementos individuales no superior al 0,2 %, en base al porcentaje en peso.

**[0009]** Preferentemente, el circonio metálico (Zr) en la etapa a) es virutas de circonio o polvo de circonio que tiene un tamaño de partícula promedio de 0,1 mm a 1 mm.

**[0010]** Preferentemente, el polvo de grafito tiene un tamaño de partícula promedio de 0,335 mm a 1 mm.

**[0011]** Preferentemente, el polvo de grafito tiene un tamaño de partícula promedio de 0,154 mm a 0,335 mm.

**[0012]** Preferentemente, la solución acuosa de KF, NaF,  $K_2ZrF_6$ ,  $K_2TiF_6$  o sus combinaciones tiene una concentración de 0,1 g/l a 5 g/l.

**[0013]** Preferentemente, cuando el polvo de grafito se empapa, la solución acuosa tiene una temperatura de

50 °C a 100 °C.

**[0014]** Preferentemente, el circonio y el polvo de grafito tratado se añaden en la etapa b) en el siguiente orden: en primer lugar el circonio, y a continuación el polvo de grafito tratado después de que el circonio se haya fundido completamente; o en primer lugar el polvo de grafito tratado, y a continuación el circonio después de que el polvo de grafito tratado se haya fundido completamente.

**[0015]** Preferentemente, el moldeo por fundición en la etapa c) adopta la fundición y laminado para formar materiales con forma de cable que tienen un diámetro de 9 a 10 mm.

**[0016]** La presente invención consigue los siguientes efectos técnicos: el grafito se puede fundir completamente en aluminio líquido que tiene una temperatura relativamente baja (900 °C o inferior) seleccionando polvo de grafito que tiene un tamaño de partícula adecuado y empapándolo en soluciones apropiadas, que aborda no sólo el problema de la tendencia a la oxidación del aluminio líquido a temperaturas elevadas de 1000 °C o superior, sino también el problema de la fusión e incorporación de grafito, proporcionando una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono (Al-Zr-C) de alta calidad; y el presente método tiene las ventajas de muchas fuentes de materias primas, ser un proceso simple, bajos costes de producción, y producción a gran escala.

#### Descripción detallada de la realización preferida

**[0017]** La presente invención se puede entender más claramente junto con los ejemplos particulares proporcionados a continuación, que, no obstante, no están destinados a limitar el alcance de la presente invención.

#### Ejemplo 1

**[0018]** Aluminio puro comercial, virutas de circonio y polvo de grafito se pesaron en una relación ponderal del 96,85 % de Al, 3 % de Zr, y 0,15 % de C. El polvo de grafito tenía un tamaño de partícula promedio de 0,27 mm a 0,83 mm. El polvo de grafito se empapó en 2 g/l de solución acuosa de KF a  $65 \pm 3$  °C durante 24 horas, se filtró para retirar la solución, se secó a  $120 \pm 5$  °C durante 20 horas, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente para su uso. El aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió, y se calentó a una temperatura de  $770 \pm 10$  °C, al que se añadió secuencialmente las virutas de circonio y el polvo de grafito empapado y se disolvieron completamente con agitación. La mezcla resultante se mantuvo a esa temperatura, se agitó de forma continua y mecánica para su homogenización, y a continuación se procesó mediante fundición y laminado en cables enrollados que tienen un diámetro de 9,5 mm.

#### Ejemplo 2

**[0019]** Aluminio puro comercial, virutas de circonio y polvo de grafito se pesaron en una relación ponderal del 95,6 % de Al, 4,2 % de Zr, y 0,2 % de C. El polvo de grafito tenía un tamaño de partícula promedio de 0,27 mm a 0,55 mm. El polvo de grafito se empapó en 0,5 g/l de solución acuosa de  $K_2TiF_6$  a  $90 \pm 3$  °C durante 36 horas, se filtró para retirar la solución, se secó a  $100 \pm 5$  °C durante 24 horas, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente para su uso. El lingote de aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió, y se calentó a una temperatura de  $870 \pm 10$  °C, al que se añadió secuencialmente las virutas de circonio y el polvo de grafito empapado y se disolvieron completamente con agitación. La mezcla resultante se mantuvo a esa temperatura, se agitó de forma continua y electromagnética para su homogenización, y a continuación se procesó mediante fundición y laminado en cables enrollados que tienen un diámetro de 9,5 mm.

#### Ejemplo 3

**[0020]** Aluminio puro comercial, virutas de circonio y polvo de grafito se pesaron en una relación ponderal del 98,9 % de Al, 1 % de Zr, y 0,1 % de C. El polvo de grafito tenía 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 solución acuosa de  $K_2TiF_6$  a  $70 \pm 3$  °C durante 48 horas, se filtró para retirar la solución, se secó a  $170 \pm 5$  °C durante 12 horas, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente para su uso. El lingote de aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió, y se calentó a una temperatura de  $730 \pm 10$  °C, al que se añadió secuencialmente el polvo de grafito empapado y las virutas de circonio y se disolvieron completamente con agitación. La mezcla resultante se mantuvo a esa temperatura, se agitó de forma continua y mecánica para su homogenización, y a continuación se procesó mediante fundición y laminado en cables enrollados que tienen un diámetro de 9,5 mm.

**Ejemplo 4**

**[0021]** Aluminio puro comercial, virutas de circonio y polvo de grafito se pesaron en una relación ponderal del 97,2 % de Al, 2,5 % de Zr, y 0,3 % de C. El polvo de grafito tenía un tamaño de partícula promedio de 0,08 mm a 5 0,12 mm. El polvo de grafito se empapó en 4,5 g/l de solución acuosa de NaF a  $55 \pm 3$  °C durante 72 horas, se filtró para retirar la solución, se secó a  $140 \pm 5$  °C durante 22 horas, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente para su uso. El lingote de aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió, y se calentó a una temperatura de  $830 \pm 10$  °C, al que se añadió secuencialmente el polvo de grafito empapado y las virutas de circonio y se disolvieron completamente con agitación. La mezcla resultante se mantuvo a esa temperatura, se agitó de forma continua y 10 mecánica para su homogenización, y a continuación se procesó mediante fundición y laminado en cables enrollados que tienen un diámetro de 9,5 mm.

**Ejemplo 5**

15 **[0022]** Aluminio puro comercial, virutas de circonio y polvo de grafito se pesaron en una relación ponderal del 90,0 % de Al, 9,7 % de Zr, y 0,3 % de C. El polvo de grafito tenía un tamaño de partícula promedio de 0,27 mm a 0,83 mm. El polvo de grafito se empapó en 4 g/l de solución acuosa de KF a  $95 \pm 3$  °C durante 48 horas, se filtró para retirar la solución, se secó a  $160 \pm 5$  °C durante 20 horas, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente para su uso. El lingote de aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió, y se calentó a una temperatura de 20 720  $\pm 10$  °C, al que se añadió secuencialmente las virutas de circonio y el polvo de grafito empapado y se disolvieron completamente con agitación. La mezcla resultante se mantuvo a esa temperatura, se agitó de forma continua y mecánica para su homogenización, y a continuación se procesó mediante fundición y laminado en cables enrollados que tienen un diámetro de 9,5 mm.

**Ejemplo 6**

**[0023]** Aluminio puro comercial, virutas de circonio y polvo de grafito se pesaron en una relación ponderal del 99,87 % de Al, 0,1 % de Zr, y 0,03 % de C. El polvo de grafito tenía un tamaño de partícula promedio de 0,27 mm a 0,55 mm. El polvo de grafito se empapó en una solución acuosa mixta de 1,2 g/l de  $K_2TiF_6$  y 0,5 g/l de KF a  $87 \pm$  30 3 °C durante 36 horas, se filtró para retirar la solución, se secó a  $110 \pm 5$  °C durante 20 horas, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente para su uso. El lingote de aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió, y se calentó a una temperatura de  $810 \pm 10$  °C, al que se añadió secuencialmente las virutas de circonio y el polvo de grafito empapado y se disolvieron completamente con agitación. La mezcla resultante se mantuvo a esa temperatura, se agitó de forma continua y mecánica para su homogenización, y a continuación se procesó mediante 35 fundición y laminado en cables enrollados que tienen un diámetro de 9,5 mm.

**Ejemplo 7**

**[0024]** Una aleación de Mg-Al al 5 % se fundió en un horno de inducción con la protección de una mezcla de gases SF<sub>6</sub> y CO<sub>2</sub>, y se calentó a una temperatura de 740 °C, a la que se añadió una aleación intermedia de Al-Zr-C al 1 % preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 para realizar el refinado de grano. La mezcla resultante se mantuvo a esa temperatura con agitación mecánica durante 30 minutos, y se fundió directamente en lingotes.

**[0025]** Se analizó la aleación de Mg-Al al 5 % antes y después del refinado de grano y se comparó mediante 45 microscopía electrónica de barrido. Se realizó una medición mediante el método del punto límite con el GB/T 6394-2002, proporcionando un diámetro promedio de granos de 150  $\mu$ m para la aleación de Mg-Al al 5 % sin refinar, y un diámetro promedio de granos de 50  $\mu$ m para la aleación de Mg-Al al 5 % refinada, ambas bajo las mismas condiciones. Los resultados del ensayo indican que la aleación intermedia de Al-Zr-C de acuerdo con la presente invención tiene un efecto muy bueno en el refinado de grano para aleaciones de magnesio.

50

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para la producción de una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono, **caracterizado porque** la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono tiene una composición química del 5 0,01 % al 10 % de Zr, del 0,01 % al 0,3 % de C, y el resto de Al, en base al porcentaje en peso; el método de producción que comprende las etapas de:
- a) producción de aluminio comercial puro, circonio metálico, y un material de grafito según los porcentajes en peso de la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono; el grafito es polvo de grafito que tiene un tamaño de 10 partícula promedio de 0,074 mm a 1 mm; y el polvo de grafito se somete a los siguientes tratamientos: se añade a la solución acuosa de KF, NaF, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> o a sus combinaciones, se empapa durante 12 a 72 horas, se filtra o se centrifuga, y se seca de 80 °C a 200 °C durante 12 a 24 horas;
- b) fusión del aluminio comercial puro y su mantenimiento de 700 °C a 900 °C para proporcionar aluminio líquido, al 15 que se añaden el circonio preparado y el polvo de grafito tratado y se funde para proporcionar una aleación en solución; y
- c) mantenimiento de las aleaciones en solución de 700 °C a 900 °C en agitación mecánica o electromagnética y la 20 realización del moldeo por fundición.
2. El método para la producción de una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de impurezas presentes en la aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono es: Fe no superior al 0,5 %, Si no superior al 0,3 %, Cu no superior al 0,2 %, Cr no superior al 0,2 %, y otras 25 impurezas en forma de elementos individuales no superior al 0,2 %, en base al porcentaje en peso.
3. El método para la producción de una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el circonio metálico en la etapa a) es virutas de circonio o polvo de circonio que tiene un tamaño de partícula promedio de 0,1 mm a 1 mm.
- 30 4. El método para la producción de una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el polvo de grafito tiene un tamaño de partícula promedio de 0,335 mm a 1 mm.
5. El método para la producción de una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono de acuerdo con 35 la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el polvo de grafito tiene un tamaño de partícula promedio de 0,154 mm a 0,335 mm.
6. El método para la producción de una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la solución acuosa de KF, NaF, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> o sus 40 combinaciones tiene una concentración de 0,1 g/l a 5 g/l.
7. El método para la producción de una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que cuando se empapa el polvo de grafito, la solución acuosa tiene una 45 temperatura de 50 °C a 100 °C.
8. El método para la producción de una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el circonio y el polvo de grafito tratado se añaden en la etapa b) en el siguiente orden: en primer lugar el circonio, y a continuación el polvo de grafito tratado después de que el circonio se haya fundido completamente; o en primer lugar el polvo de grafito tratado, y a continuación el circonio después de 50 que el polvo de grafito tratado se haya fundido completamente.
9. El método para la producción de una aleación intermedia de aluminio-circonio-carbono de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el moldeo por fundición en la etapa c) adopta la fundición y laminado para formar materiales con forma de cable que tienen un diámetro de 9 a 10 mm.