

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 635**

51 Int. Cl.:

C22C 14/00 (2006.01)

C22F 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2005 E 05767947 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 1778885**

54 Título: **Aleación basada en titanio-silicio, de alta resistencia y resistente al desgaste y a la oxidación**

30 Prioridad:

13.07.2004 NO 20042959
27.12.2004 NO 20045664

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2015

73 Titular/es:

ELKEM ASA (100.0%)
HOFFSVEIEN 65B
0377 OSLO, NO

72 Inventor/es:

FORWALD, KARL;
FROMMEYER, GEORG;
HALVORSEN, GUNNAR;
JOHANSEN, KAI;
MIKKELSEN, ØYVIND y
SCHÜSSLER, GUNNAR

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 530 635 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aleación basada en titanio-silicio, de alta resistencia y resistente al desgaste y a la oxidación

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a aleaciones basadas en titanio que contienen silicio de alta resistencia, opcionalmente, con aditivos de aluminio, boro, cromo, escandio y metales de las tierras raras (Y, Er y Ce y mezclas de metales que contienen La).

Técnica anterior

10 Una variedad de aleaciones de α/β -titanio de dos fases y casi α -titanio, tales como Ti-6Al-4V, IMI 834 (Ti-5,8-Al-4-Sn-3Zr-0,7Nb-0,5Mo-0,35Si-0,06C) y TIMET 1100 (Ti-6Al-2,7Sn-4Zr-0,4Mo-0,45Si) muestran un gran potencial de aplicación en la industria de aviones y espacial.

15 Entre ellos, Ti-6Al-4V exhibe la aplicación más amplia debido a una combinación óptima de elevada resistencia y tenacidad de fractura y excelentes propiedades de fatiga a temperatura ambiente y temperatura elevada. No obstante, estas aleaciones tienen varias desventajas tales como una resistencia de oxidación pobre por encima de 474 °C (formación de capa- α), resistencia insuficiente frente a la deformación permanente por fatiga a 600 °C y temperaturas elevadas y escasa resistencia al desgaste a temperatura ambiente y temperatura elevada. La capa- α provoca la formación de grietas sobre la superficie oxidada y tiene el efecto negativo sobre las propiedades de fatiga. Los procesos de fusión por arco de estas aleaciones de puntos de fusión relativamente elevados de aproximadamente 1600 °C y el sobrecalentamiento de fusión necesario hasta aproximadamente 1750 °C a 1770 °C son procedimientos de elevado consumo energético para la fabricación de coladas a la cera perdida para la industria de aviones y espacial y con fines de ingeniería en general.

20 Las aleaciones basadas en titanio que tienen bajo contenido en silicio se conocen bien. De este modo, el documento JP 2002060871 A describe una aleación de titanio que contiene 0,2-0,3 % en peso de Si, 0,1-0,7 % en peso de O (contenido total de oxígeno) y 0,16-1,12 % en peso de N y 0,001-0,3 % en peso de B y el resto impurezas inevitables que incluyen titanio, usada para productos de colada.

25 Estos son por ejemplo cabezas para palos de golf, aparejos de pesca y componentes médicos tales como raíces dentales, implantes, placas óseas, articulaciones y coronas. No obstante, la aleación basada en titanio de bajo contenido en silicio presenta una desventaja, la formación de una aguja pequeña de tipo Ti_3Si que precipita a lo largo de las fronteras de grano, que disminuye la tenacidad de fractura y la ductilidad de este material.

30 A partir del documento "Structures and properties of refractory silicides, Ti_5Si_3 and $TiSi_2$ and Ti-Si-(Al) eutectic alloys", de Frommeyer y col., publicado en mayo de 2004, se describe una aleación hipereutéctica de Ti-Si_{7,5}-Al₁ en la página 301. Además, se afirma que con un contenido creciente de silicio de hasta 9 % en peso, la microestructura de la muestra colada consiste en una dispersión fina de partículas de siliciuro de Ti_5Si_3 dentro de la matriz de disolución de sólidos α -Ti(Si).

35 Las aleaciones descritas por Frommeyer y col. tienen una dureza excelente y resistencia a la fluencia. La resistencia en caliente de la aleación de Ti-Si-Al, no obstante, es moderada y no existe indicativo de resistencia de oxidación a temperatura elevada.

De este modo, es necesario que la aleación tenga una resistencia elevada a temperaturas elevadas, tenga un punto de fusión más bajo que las aleaciones de Ti-Al-V y tenga buenas propiedades de colada.

Descripción de la invención

40 Por medio de la presente invención, se proporcionan aleaciones de Ti-Si con contenidos de silicio relativamente elevados que exhiben un punto de fusión relativamente bajo debido a su constitución eutéctica, buenas propiedades de colada y elevada resistencia a temperaturas elevadas, así como también una resistencia muy elevada frente a la oxidación y deformación progresiva a temperaturas elevadas.

45 De este modo, la presente invención se refiere a una aleación de Ti-Si que comprende 2,5-12 % en peso de Si, 0-5 % en peso de Al, 0-5 % en peso de Cr, 0-0,5 % en peso de B, 0,001-1 % en peso de metales de las tierras raras y/o itrio y/o Sc, siendo el resto impurezas de Ti.

De acuerdo con una realización preferida, la aleación contiene 0,3-3 % en peso de Al.

De acuerdo con otra realización preferida, la aleación de Ti-Si contiene 3-6 % en peso de Si y 1,2-2,5 % en peso de Al.

50 De acuerdo con otra realización preferida, la aleación contiene de 0,001 a 0,15 % en peso de metales de las tierras raras y/o escandio.

ES 2 530 635 T3

Se ha descubierto que la adición de metales de las tierras raras y/o itrio y/o escandio mejora la resistencia en caliente y la resistencia de deformación plástica de la aleación de Ti-Si hasta al menos 675 °C.

Las adiciones de escandio e itrio de las tierras raras forman una dispersión fina de óxidos termodinámicamente estables, tales como Er_2O_3 , Y_2O_3 , etc. en la aleación.

- 5 Preferentemente, la aleación contiene de 0,1 a 1,5 % en peso de Cr. La adición de Cr mejora el endurecimiento de la disolución de sólidos y, por tanto, aumenta la resistencia y aumenta la resistencia frente a la oxidación de la aleación.

10 En el estado de colada, la aleación de Ti-Si posee microestructuras hipoeutécticas de grano fino, eutécticas o ligeramente hipereutécticas que dependen del contenido de silicio. La microestructura de la aleación de Ti-Si eutéctica consiste en partículas de siliciuro Ti_5Si_3 finamente dispersadas de forma continua de tipo vástago dentro de la matriz de disolución de sólidos de α -Ti(Si) hexagonal con empaquetamiento cerrado. La microestructura hipoeutéctica consiste en cristales de α -Ti(Si) solidificados principales y el material eutéctico circundante.

15 La aleación de Ti-Si de acuerdo con la invención tiene una carga de deformación remanente de al menos 800 MPa, un dureza de Brinell de 350-400 HB y ductilidad suficiente y factor K_{IC} de tenacidad de fractura-intensidad de tensión de más que $23 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ a temperatura ambiente y hasta 500 °C.

La aleación de Ti-Si de acuerdo con la invención además exhibe excelente resistencia frente a la oxidación hasta 650 °C y por encima, dependiendo del contenido de Si y una mejor resistencia frente al desgaste tanto a temperatura ambiente como a temperatura elevada. El límite de fluencia a 650 °C es de al menos $R_{P0,2} \geq 250 \text{ MPa}$ y la resistencia de tracción supera $R_m = 450 \text{ MPa}$.

- 20 Las microestructuras hipereutécticas consisten en cristales de Ti_5Si_3 solidificados primarios de forma hexagonal dentro de la microestructura eutéctica de granos finos.

En el estado de colada, las aleaciones de Ti-Si hipoeutécticas exhiben a temperatura ambiente valores K_{IC} de tenacidad de fractura de más de $23 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, carga de deformación remanente de más que 500 MPa con una deformación plástica de más que 1,5 a 3 %.

- 25 La aleación eutéctica muestra una tenacidad de fractura de K_{IC} de $15\text{-}18 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ y la carga de deformación remanente supera 850 MPa a temperatura ambiente. A 600 °C y por encima, la tenacidad de fractura aumenta hasta $30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ y la resistencia es del orden de al menos $R_m = 450 \text{ MPa}$.

30 Los ensayos de oxidación con exposición al aire a 600 °C han tenido como resultado un aumento de la masa de menos que 5 mg/cm^2 tras 500 horas. En comparación, la aleación de Ti-Al6-V4 convencional exhibe una formación de capa alfa a 475 °C durante la exposición al aire de larga duración.

La carga de fluencia (carga aplicada a una temperatura dada cuando el estiramiento es $\epsilon = 10^7 \text{ s}^{-1}$) de la aleación de Ti-Si eutéctica de acuerdo con la invención es mayor que 200 MPa a 600 °C. Por el contrario, la aleación de Ti-Al6-V4 con aplicación potencial en la industria de aviones y espacial exhibe una carga de fluencia de aproximadamente 150 MPa a 450 °C.

- 35 La aleación de Ti-Si de acuerdo con la invención tiene un punto de fusión bajo de entre aproximadamente 1330 y aproximadamente 1380 °C. La aleación de acuerdo con la invención tiene además excelentes propiedades de colada que hacen posible someter a colada prácticamente cualquier tamaño y forma. Como resultado de su espectro de propiedades características presentadas anteriormente, la aleación de Ti-Si de acuerdo con la presente invención es ventajosamente apropiada para la fabricación de diversos componentes, sometidos a temperaturas elevadas, tales como:

vástagos de conexión, coronas de pistones, pasadores de pistones, válvulas de entrada y salida y colectores de tubos de gases de escape de motores de combustión interna y motores diesel;

álabes estáticos de compresores de flujo axial y álabes de ventiladores en motores de propulsión a chorro;

partes resistentes al desgaste en máquinas textiles - telares de tejido - tales como lanzaderas y ejes de conexión;

- 45 implantes quirúrgicos, placas óseas, articulaciones;

cubiertas duras y aleaciones de superficie usadas como revestimientos en ingeniería de superficies para mejorar la resistencia frente al desgaste y evitar la erosión;

carcasas para relojes;

carcasas para bombas y propulsores para la industria química y petrolífera.

- 50 La aleación de Ti-Si de acuerdo con la invención es particularmente apropiada para componentes de colada debido

a sus temperaturas de fusión relativamente bajas de aproximadamente 1330 a 1380 °C y excelente aptitud de colada.

La aleación de Ti-Si de acuerdo con la invención se puede producir de forma convencional, tal como por medio de fusión por arco en una cámara de fusión de cobre refrigerada por agua.

5 Descripción detallada de la invención

Ejemplo 1

10 Se produjo una aleación de Ti-6Si-2Al hipoeutéctica por medio de fusión por arco, usando un electrodo de tungsteno no fungible. Se usaron esponja de titanio con una pureza de más que 99,8 % en peso, silicio de calidad metalúrgica y gránulos de aluminio con una pureza de más que 99,8 % en peso, como materiales de partida. Se mantuvo la aleación durante la fusión por arco en una cámara de fusión de cobre refrigerada por agua por medio de la formación de una película de metal sólida y fina sobre la cámara de fusión de cobre y posteriormente se sometió a colada en el interior de un molde de cobre con el fin de obtener lingotes de tipo vástago. Se sometieron estos a maquinizado por medio de torneado y molturación para compresión cilíndrica y las muestras de ensayo de tracción exhibieron un acabado superficial suave.

15 Se determinó la dureza de Brinell aplicando una carga de ensayo de aproximadamente 336 ± 3 HB 187,5/2,5 aplicando una carga de ensayo de 187,5 kp. Se determinó el esfuerzo cortante necesario para la deformación plástica a temperatura ambiente en el ensayo de compresión y fue de aproximadamente $R_{P0,2} \approx 725$ a 750 MPa y la deformación plástica supera $-\epsilon_{pl}$ 10 %. Se midió la tenacidad de fractura en un ensayo de plegado de cuatro puntos. El factor K_{IC} de intensidad de tensión varía entre $19 \leq K_{IC} \leq 21$ MPa√m. A una temperatura elevada de 650 °C, el esfuerzo cortante necesario para la deformación plástica todavía es de 260 $R_{P0,2}$ 275 MPa y la tenacidad de fractura es de aproximadamente $32 \leq K_{IC} \leq 34$ MPa√m. El aumento de peso en el ensayo de oxidación al aire a 600 °C fue de 4,5 mg/cm² trascurridas 525 horas.

Ejemplo 2

25 Se produjo también una aleación de Ti-Si hipereutéctica que contenía un 0,2 % en peso de Al por medio de una técnica de fusión por arco como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

Se determinó que la macrodureza - Brinell - de esta aleación era de 365 HB 187,5/2,5 y que la carga de deformación remanente a temperatura ambiente varía entre $930 \leq R_{P0,2} \leq 965$ MPa dependiendo del tamaño de grano de la aleación. La deformación plástica en compresión es de aproximadamente 6 a 8 % y la tenacidad de fractura está entre $K_{IC} = 16$ y 19 Mpa√m.

30 A temperatura elevada de 650 °C la carga de deformación remanente es de aproximadamente 330 a 360 MPa. La tenacidad de fractura está entre 25 y 28 MPa√m. Se determinó la resistencia a la deformación plástica a 600 °C y exhibe valores de 215 a 230 MPa en estado de granos gruesos.

La oxidación al aire a 650 °C conduce a un aumento de peso de 3,8 mg/cm² a tiempo de exposición de 500 horas.

Ejemplo 3

35 Se produjo también una aleación de Ti-7Si-2Al fortalecida con dispersión de óxido hipoeutéctica (casi eutéctica) con adición de 0,07 % en masa de Y, por medio de una técnica de fusión por arco descrita en el ejemplo 1. Se añadió itrio metálico a la masa fundida y se formó Y₂O₃ con el oxígeno disuelto de aproximadamente 1200 ppm. Se determinó que la dureza de Brinell fue de 347 ± 2 HB 187,5/2,5. El límite aparente de fluencia medido fue de aproximadamente 960 a 990 MPa. Los primeros experimentos de deformación plástica a 600 °C con un estiramiento de $\epsilon = 10^{-7} s^{-1}$ mostraron una resistencia a la deformación plástica entre 235 y 255 MPa.

Ejemplo 4

También se produjo una aleación de Ti-5,5Si-3,5Al-1,5Cr-0,1Y fortalecida con una dispersión de óxido hipoeutéctica por medio de una técnica de método de fusión descrita en el Ejemplo 1. Se añadió itrio metálico a la masa fundida y se formó Y₂O₃ con oxígeno disuelto en la masa fundida.

45 Se midió la dureza de Brinell a 373 ± 2 HB a una carga de 187,5 Kp a temperatura ambiente y se midió la intensidad de tensión de tenacidad de fractura como $K_{IC} = 21$ MPa√m. A 650 °C, se midió la resistencia de tracción hasta aproximadamente $R_m = 360$ MPa, la tenacidad de fractura estuvo entre 35 y 40 MPa√m y la resistencia frente a la deformación plástica a un estiramiento de $\epsilon = 10^{-7} s^{-1}$ fue de 270 MPa.

50 Los ensayos de oxidación a 600 °C al aire exhiben un aumento de masa menor que 8 mg/cm³ tras un tiempo de exposición de 500 horas. Con fines de comparación, los ensayos de oxidación de la aleación comercial Ti-6Al-4V muestran un aumento de masa mayor que 20 mg/cm³ tras 500 horas de exposición al aire a 600 °C.

Estos ejemplos muestran que las aleaciones de Ti-Si de la presente invención tienen una resistencia en caliente sorprendentemente elevada y muy buena resistencia frente a la oxidación a temperaturas elevadas.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una aleación basada en silicio-titanio resistente al desgaste y a la oxidación y de elevada resistencia caracterizada por que la aleación contiene:
- 2,5 - 12 % en peso de Si
- 5 0 - 5 % en peso de Al
- 0 - 0,5 % de B
 - 0 - 5 % de Cr
 - 0,001 - 1 % en peso de metales de las tierras raras y/o itrio y/o escandio, Ti de equilibrio con impurezas inevitables.
- 10 2.- La aleación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la aleación contiene 0,3 a 3 % en peso de Al.
- 3.- La aleación de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que la aleación contiene 0,001 - 0,15 % en peso de metales de las tierras raras y/o escandio.
- 15 4.- La aleación de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, caracterizada por que la aleación contiene de 0,1 a 1,5 % en peso de Cr.
- 5.- La aleación de acuerdo con la reivindicación 1-4, caracterizada por que la aleación contiene de 0,01 a 0,03 % en peso de B.
- 6.- La aleación de acuerdo con las reivindicaciones 1-5, caracterizada por que la aleación contiene 3-6 % en peso de Si y 1,2-2,5 % en peso de Al.
- 20 7.- La aleación de acuerdo con la reivindicación 1, con composición casi eutéctica y microestructura relacionada, caracterizada por que la aleación contiene
- 6 - 9 % en peso de Si
 - 1,2 - 2,5 % en peso de Al
 - 0,001 - 0,15 % en peso de metales de las tierras raras
- 25 con un límite aparente de fluencia de más que 700 MPa a temperatura ambiente, una tenacidad de fractura de más que $K_{IC} = 15$ y una resistencia mejorada frente a la oxidación y al desgaste.