

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 634**

51 Int. Cl.:

C22C 21/00 (2006.01)

C22C 1/02 (2006.01)

B22D 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2011 E 11811508 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2487273**

54 Título: **Afinador de granos cristalinos de aluminio-circonio-titanio-carbono para el magnesio y las aleaciones de magnesio y procedimiento de preparación del mismo**

30 Prioridad:

10.06.2011 CN 201110155832

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

13.05.2015

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 2 535 634 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

Afinador de granos cristalinos de aluminio-circonio-titanio-carbono para el magnesio y las aleaciones de magnesio y procedimiento de preparación del mismo

5

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a una aleación intermedia para mejorar el comportamiento de los metales y las aleaciones mediante afino de grano, y, especialmente, a un afinador de granos para el magnesio y las aleaciones de magnesio y el procedimiento para producir el mismo.

10

Antecedentes de la invención

[0002] El uso de magnesio y aleación de magnesio en las industrias comenzó en los años 30. Como el magnesio y las aleaciones de magnesio son los materiales metálicos estructurales más ligeros en la actualidad, y presentan las ventajas de baja densidad, elevada resistencia específica y rigidez, buena absorción de impactos por amortiguación, conductividad térmica, y comportamiento de apantallamiento electromagnético, excelente capacidad de mecanizado, tamaño estable de las piezas, fácil recuperación, y similares, el magnesio y las aleaciones de magnesio, especialmente las aleaciones de magnesio labradas, poseen un inmenso potencial de utilización en los campos del transporte, los materiales estructurales para ingeniería, y la electrónica. La aleación de magnesio labrada se refiere a la aleación de magnesio conformada mediante procedimientos de moldeo plástico tales como extrusión, laminación, forja, y similares. Sin embargo, debido a las restricciones, por ejemplo, en la preparación del material, las técnicas de proceso, el comportamiento anticorrosión y el coste, el uso de aleación de magnesio, especialmente aleación de magnesio labrada, está muy por detrás del acero y las aleaciones de aluminio en cuanto a la cantidad de utilización, con el resultado de una tremenda diferencia entre el potencial de desarrollo y la aplicación práctica de la misma, lo cual nunca se produce en cualquier otro material metálico.

15

20

25

[0003] La diferencia del magnesio respecto a otros metales de uso común tales como el hierro, el cobre y el aluminio radica en que su aleación presenta una estructura cristalina hexagonal compacta, sólo tiene 3 sistemas de deslizamiento independientes a temperatura ambiente, es malo en cuanto a labrado plástico, y se ve afectado significativamente por los tamaños de grano en cuanto a las propiedades mecánicas. La aleación de magnesio tiene un intervalo de temperatura de cristalización relativamente amplio, conductividad térmica relativamente baja, contracción volumétrica relativamente grande, una seria tendencia a engrosamiento por crecimiento de grano, y defectos de generación de porosidad por contracción, agrietamiento por calor y similares durante la solidificación. Como un tamaño de grano más fino facilita la reducción de la porosidad por contracción, la disminución del tamaño de la segunda fase, y la reducción de defectos en la forja, el afino de los granos de aleación de magnesio puede acortar la distancia de difusión requerida por la solución sólida de las fases de los límites de grano cortos, y mejora a su vez la eficiencia del tratamiento térmico. Además, un tamaño de grano más fino contribuye a mejorar el comportamiento anticorrosión y la capacidad de mecanizado de las aleaciones de magnesio. La aplicación de un afinador de granos en el afino de coladas de aleación de magnesio es un medio importante para mejorar el comportamiento global y formar las propiedades de las aleaciones de magnesio. El afino del tamaño de grano no sólo puede mejorar la resistencia de las aleaciones de magnesio, sino también la plasticidad y la tenacidad de las mismas, permitiendo así un proceso plástico a gran escala y una industrialización a bajo coste de los materiales de aleación de magnesio.

30

35

40

45

[0004] En 1937 se descubrió que el elemento que tiene un efecto de afino significativo para el tamaño de grano del magnesio puro es el Zr. Los estudios han demostrado que el Zr puede inhibir eficazmente el crecimiento de los granos de aleación de magnesio, para afinar el tamaño de grano. El Zr puede usarse en Mg puro, aleaciones basadas en Mg y Zn, y aleaciones basadas en Mg y RE, pero no puede usarse en aleaciones basadas en Mg y Al ni aleaciones basadas en Mg y Mn, ya que sólo presenta una solubilidad muy pequeña en magnesio líquido, es decir, sólo un 0,6 % en peso de Zr se disuelve en magnesio líquido durante la reacción peritética, y se precipitará formando compuestos estables con Al y Mn. Las aleaciones basadas en Mg y Al son las aleaciones de magnesio disponibles comercialmente más populares, pero presentan las desventajas de granos fundidos relativamente gruesos, e incluso cristales columnares gruesos y cristales en forma de abanico, con el resultado de dificultades en el proceso de labrado de lingotes, tendencia al agrietamiento, baja tasa de productos acabados, malas propiedades mecánicas, y muy baja tasa de labrado plástico, lo cual afecta negativamente a la producción industrial de las mismas. Por lo tanto, en primer lugar debería tratarse el problema existente en el afino de granos fundidos de aleación de magnesio con el fin de lograr una producción a gran escala. Los procedimientos para afinar los granos de aleaciones basadas en Mg y Al comprenden principalmente un procedimiento de recalentamiento, un

50

55

procedimiento de adición de elementos de tierras raras, y un procedimiento de inoculación de carbono. El procedimiento de recalentamiento es eficaz hasta cierto punto; sin embargo, la colada se oxida seriamente. El procedimiento de adición de elementos de tierras raras no tiene efecto estable ni ideal. El procedimiento de inoculación de carbono presenta las desventajas de ser una extensa fuente de materias primas y una baja temperatura de operación, y se ha convertido en el principal procedimiento de afino de grano para las aleaciones basadas en Mg y Al. Los procedimientos convencionales de inoculación de carbono añaden $MgCO_3$, C_2Cl_6 , o similares a una colada para formar una gran cantidad de masas puntuales de Al_4C_3 dispersas en la misma, las cuales son buenos núcleos de cristales heterogéneos para afinar el tamaño de grano de las aleaciones de magnesio. Sin embargo, tales afinadores rara vez se adoptan porque su adición a menudo hace que la colada se cueza. En resumen, a diferencia de la industria de las aleaciones de aluminio, en la industria de la aleación de magnesio no se ha descubierto una aleación intermedia de grano de propósito general, y la gama aplicable de diversos procedimientos de afino de grano depende de las aleaciones o los componentes de las mismas. Por lo tanto, una de las claves para lograr la industrialización de las aleaciones de magnesio es descubrir un afinador de granos de propósito general capaz de afinar eficazmente los granos fundidos cuando se solidifica el magnesio y las aleaciones de magnesio.

Resumen de la invención

[0005] Con el propósito de abordar las desventajas existentes en la técnica anterior de más arriba, la presente invención proporciona una aleación intermedia de aluminio-circonio-titanio-carbono para afinar los granos del magnesio y las aleaciones de magnesio, la cual tiene gran capacidad de nucleación para el magnesio y las aleaciones de magnesio. Además, la presente invención proporciona un procedimiento para producir la aleación intermedia.

[0006] Sorprendentemente, el presente inventor descubrió que tanto el Al_4C_3 como el ZrC poseen capacidad de nucleación, y el ZrC es un núcleo cristalino que tiene capacidad de nucleación tantas veces como el Al_4C_3 en gran número de estudios sobre el afino de granos de las aleaciones de magnesio. Sin embargo, ni el Al_4C_3 ni el ZrC pueden obtenerse fácilmente. El presente inventor preparó fácilmente una aleación intermedia de Al-Zr-Ti-C, en la cual se observaron gran cantidad de aglomerado de partículas de $mAl_4C_3 \cdot nZrC \cdot pTiC$ en la fase de oro por medio del diagrama electromicroscópico de escaneado y el análisis del espectro de energía. La aleación intermedia de Al-Zr-Ti-C presentaba un punto de fusión relativamente bajo, de manera que puede formar una gran cantidad de masas puntuales dispersas de ZrC y Al_4C_3 , que actúan como los mejores núcleos cristalinos no homogéneos para aleaciones de magnesio.

[0007] La presente invención adopta las siguientes soluciones técnicas: un afinador de granos de aluminio-circonio-titanio-carbono para el magnesio y las aleaciones de magnesio tiene una composición química de: 0,01 % ~ 10 % Zr; 0,01 % ~ 10 % Ti; 0,01 % ~ 0,3 % C, y el resto Al, sobre la base del porcentaje en peso.

[0008] Con preferencia, la aleación intermedia de aluminio-circonio-titanio-carbono (Al-Zr-Ti-C) tiene una composición química de: 0,1 % ~ 10 % Zr; 0,1 % ~ 10 % Ti; 0,01 % ~ 0,3 % C, y el resto Al, sobre la base del porcentaje en peso. La composición química más preferible es: 1 % ~ 5 % Zr; 1 % ~ 5 % Ti; 0,1 % ~ 0,3 % C, y el resto Al.

[0009] Con preferencia, el contenido de impurezas presentes en la aleación intermedia de aluminio-circonio-titanio-carbono (Al-Zr-Ti-C) es: Fe \leq 0,5 %, Si \leq 0,3 %, Cu \leq 0,2 %, Cr \leq 0,2 %, y otros elementos de impureza individuales \leq 0,2 %, sobre la base del porcentaje en peso.

[0010] Un procedimiento para producir un afinador de granos de aluminio-circonio-titanio-carbono para el magnesio y las aleaciones de magnesio según la presente invención comprende las etapas de:

- a. preparar las materias primas anteriores según su porcentaje en peso, fundir aluminio comercialmente puro, calentar a una temperatura de 1000 °C-1300 °C, y añadir al mismo desechos de circonio, desechos de titanio y polvo de grafito para que se disuelvan en el mismo, y
- b. mantener la temperatura bajo agitación durante 15-120 minutos, y realizar un moldeo por vaciado.

[0011] La presente invención logra los siguientes efectos técnicos: se inventa una aleación intermedia de Al-Zr-Ti-C que tiene gran capacidad de nucleación y, a su vez, excelente capacidad de afino de los granos de magnesio y aleaciones de magnesio, en la cual está presente una gran cantidad de aglomerado de partículas de $mAl_4C_3 \cdot nZrC \cdot pTiC$, en la que m:n:p es aproximadamente (0,6 ~ 0,75): (0,1 ~ 0,2): (0,1 ~ 0,2). La aleación intermedia

obtenida puede formar una gran cantidad de masas puntuales de ZrC y Al_4C_3 dispersas que actúan como núcleos, facilitando en gran medida el afino de grano de una microestructura de magnesio o aleación de magnesio. Tiene buen comportamiento en el proceso de labrado, y puede ser laminada fácilmente en un material en forma de alambre de Φ 9 ~ 10 mm para producción industrial. Como afinador de granos, la aleación intermedia es aplicable industrialmente en el vaciado y la laminación de perfiles de magnesio y aleación de magnesio, permitiendo el amplio uso del magnesio en las industrias.

Breve descripción del dibujo

10 [0012]

La fig. 1 es el gráfico de calibración SEM de aleaciones intermedias de Al-Zr-Ti-C aumentado 3000 veces; la fig. 2 es el espectro de energía del punto A en la fig. 1;

la fig. 3 es la microestructura de granos del magnesio puro; y

15 la fig. 4 es la microestructura de granos del magnesio puro sometida a afino de grano por la aleación intermedia de Al-Zr-Ti-C.

Descripción detallada

20 [0013] La presente invención puede entenderse con más claridad en combinación con los ejemplos particulares ofrecidos más adelante, los cuales, sin embargo, no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

25 [0014] Se pesaron 948,5 kg de aluminio comercialmente puro (Al), 30 kg de desechos de circonio (Zr), 20 kg de desechos de titanio (Ti) y 1,5 kg de polvo de grafito. El aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió en el mismo, y se calentó a una temperatura de $1050\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el cual luego se añadieron y disolvieron los desechos de circonio, los desechos de titanio y el polvo de grafito. La mezcla resultante se mantuvo a la temperatura bajo agitación mecánica durante 100 minutos, y se vació directamente en lingotes tipo Waffle, es decir, una aleación intermedia de aluminio-circonio-titanio-carbono (Al-Zr-Ti-C). La fig. 1 muestra las fotografías SEM de aleación intermedia de Al-Zr-Ti-C a 3000 de aumento, en la cual los bloques grises son partículas más grandes, que tienen un tamaño de partícula de $20\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$; y las láminas delgadas poligonales son partículas más pequeñas, que tienen un tamaño de partícula de $1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$.

35 [0015] La fig. 2 es un espectro de energía del área A en la fig. 1. Las muestras estándar usadas en la prueba fueron Al: Al_2O_3 ; Zr:Zr; Ti:Ti; C: $CaCO_3$, y Zr:Zr, y los porcentajes atómicos fueron 51,56 % C; 37,45 % Al; 7,52 % Zr y 3,47 % Ti, respectivamente.

Ejemplo 2

40

[0016] Se pesaron 942,3 kg de aluminio comercialmente puro (Al), 45 kg de desechos de circonio (Zr), 10 kg de desechos de titanio (Ti) y 2,7 kg de polvo de grafito. El aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió en el mismo, y se calentó a una temperatura de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el cual luego se añadieron y disolvieron los desechos de circonio, los desechos de titanio y el polvo de grafito. La mezcla resultante se mantuvo a la temperatura bajo agitación mecánica durante 30 minutos, y se vació directamente en lingotes tipo Waffle, es decir, una aleación intermedia de aluminio-circonio-titanio-carbono (Al-Zr-Ti-C).

45

Ejemplo 3

50 [0017] Se pesaron 978 kg de aluminio comercialmente puro (Al), 10 kg de desechos de circonio (Zr), 11 kg de desechos de titanio (Ti) y 1 kg de polvo de grafito. El aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió en el mismo, y se calentó a una temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el cual luego se añadieron y disolvieron los desechos de circonio, los desechos de titanio y el polvo de grafito. La mezcla resultante se mantuvo a la temperatura bajo agitación mecánica durante 45 minutos, y se vació directamente en lingotes tipo Waffle, es decir, una aleación intermedia de aluminio-circonio-titanio-carbono (Al-Zr-Ti-C).

55

Ejemplo 4

[0018] Se pesaron 972,6 kg de aluminio comercialmente puro (Al), 25 kg de desechos de circonio (Zr), 1,4 kg de

desechos de titanio (Ti) y 1 kg de polvo de grafito. El aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió en el mismo, y se calentó a una temperatura de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el cual luego se añadieron y disolvieron los desechos de circonio, los desechos de titanio y el polvo de grafito. La mezcla resultante se mantuvo a la temperatura bajo agitación mecánica durante 25 minutos, y se vació directamente en lingotes tipo Waffle, es decir, una aleación intermedia de aluminio-circonio-titanio-carbono (Al-Zr-Ti-C).

Ejemplo 5

[0019] Se pesaron 817 kg de aluminio comercialmente puro (Al), 97 kg de desechos de circonio (Zr), 83 kg de desechos de titanio (Ti) y 3 kg de polvo de grafito. El aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió en el mismo, y se calentó a una temperatura de $1270\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el cual luego se añadieron y disolvieron los desechos de circonio, los desechos de titanio y el polvo de grafito. La mezcla resultante se mantuvo a la temperatura bajo agitación mecánica durante 80 minutos, y se vació directamente en lingotes tipo Waffle, es decir, una aleación intermedia de aluminio-circonio-titanio-carbono (Al-Zr-Ti-C).

Ejemplo 6

[0020] Se pesaron 997,5 kg de aluminio comercialmente puro (Al), 1 kg de desechos de circonio (Zr), 1,2 kg de desechos de titanio (Ti) y 0,3 kg de polvo de grafito. El aluminio se añadió a un horno de inducción, se fundió en el mismo, y se calentó a una temperatura de $1270\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el cual luego se añadieron y disolvieron los desechos de circonio, los desechos de titanio y el polvo de grafito. La mezcla resultante se mantuvo a la temperatura bajo agitación mecánica durante 120 minutos, y se vació y laminó en alambres arrollados de aleación intermedia de aluminio-circonio-titanio-carbono (Al-Zr-Ti-C) que tienen un diámetro de 9,5 mm.

Ejemplo 7

[0021] Se fundió magnesio puro en un horno de inducción bajo la protección de una mezcla de gas de SF_6 y CO_2 , y se calentó a una temperatura de $71,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, al cual se añadió respectivamente un 1 % de la aleación intermedia de Al-Zr-Ti-C preparada según los ejemplos 1-6 para realizar el afino de grano. La mezcla resultante se mantuvo a la temperatura bajo agitación mecánica durante 30 minutos, y se vació directamente en lingotes para proporcionar 6 grupos de muestra de aleación de magnesio sometida a afino de grano.

[0022] El tamaño de grano de las muestras se evaluó según la norma GB/T 6394-2002 para la amplitud circular definida por un radio de $1/2$ a $3/4$ desde el centro de las muestras. Se definieron dos campos visuales en cada uno de los cuatro cuadrantes sobre la amplitud circular, es decir, 8 en total, y el tamaño de grano se calculó por el procedimiento de punto de corte.

[0023] Haciendo referencia a la fig. 3, muestra la microestructura de granos del magnesio puro sin afino de grano. El magnesio puro sin afino de grano presentó granos columnares que tienen una anchura de $300\text{ }\mu\text{m}$ ~ $2000\text{ }\mu\text{m}$ en un estado de dispersión. La fig. 4 muestra la microestructura de granos del magnesio puro sometido a afino de grano. Los 6 grupos de aleaciones de magnesio sometidas a afino de grano presentaban granos equiaxiales con una anchura de $50\text{ }\mu\text{m}$ ~ $200\text{ }\mu\text{m}$.

[0024] Los resultados de las pruebas muestran que las aleaciones intermedias de Al-Zr-Ti-C según la presente invención tienen muy buen efecto en el afino de los granos del magnesio puro.

[0025] La aleación intermedia de Al-Zr-Ti-C tiene gran capacidad de nucleación y, a su vez, excelente capacidad en el afino de los granos del magnesio y las aleaciones de magnesio. Tiene buen comportamiento en el proceso de labrado, y puede ser laminada fácilmente en un material en forma de alambre de $\Phi 9$ ~ 10 mm para producción industrial. Como afinador de grano, la aleación intermedia es aplicable industrialmente en el vaciado y la laminación de perfiles de magnesio y aleación de magnesio.

REIVINDICACIONES

1. Un afinador de granos de aluminio-circonio-titanio-carbono para el magnesio y las aleaciones de magnesio, **caracterizado porque** el afinador de granos de aluminio-circonio-titanio-carbono tiene una composición química de: 0,01 % ~ 10 % Zr; 0,01 % ~ 10 % Ti; 0,01 % ~ 0,3 % C, y el resto Al, sobre la base del porcentaje en peso.
2. El afinador de granos de aluminio-circonio-titanio-carbono para el magnesio y las aleaciones de magnesio según la reivindicación 1, en el que el afinador de granos de aluminio-circonio-titanio-carbono tiene una composición química de: 0,1 % ~ 10 % Zr; 0,1 % ~ 10 % Ti; 0,01 % ~ 0,3 % C, y el resto Al, sobre la base del porcentaje en peso.
3. El afinador de granos de aluminio-circonio-titanio-carbono para el magnesio y las aleaciones de magnesio según la reivindicación 2, en el que el afinador de granos de aluminio-circonio-titanio-carbono tiene una composición química de: 1 % ~ 5 % Zr; 1 % ~ 5 % Ti; 0,1 % ~ 0,3 % C, y el resto Al, sobre la base del porcentaje en peso.
4. El afinador de granos de aluminio-circonio-titanio-carbono para el magnesio y las aleaciones de magnesio según la reivindicación 1, 2 o 3, en el que el contenido de impurezas presentes en el afinador de granos de aluminio-circonio-titanio-carbono es: Fe \leq 0,5 %, Si \leq 0,3 %, Cu \leq 0,2 %, Cr \leq 0,2 %, y otros elementos de impureza individuales \leq 0,2 %, sobre la base del porcentaje en peso.
5. Un procedimiento para producir el afinador de granos para el magnesio y las aleaciones de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas de:
 - a. fundir aluminio comercialmente puro, calentar a una temperatura de 1000 °C - 1300 °C, y añadir al mismo desechos de circonio, desechos de titanio y polvo de grafito para que se disuelvan en el mismo, y
 - b. mantener la temperatura bajo agitación durante 15-20 minutos, y realizar un moldeo por vaciado.

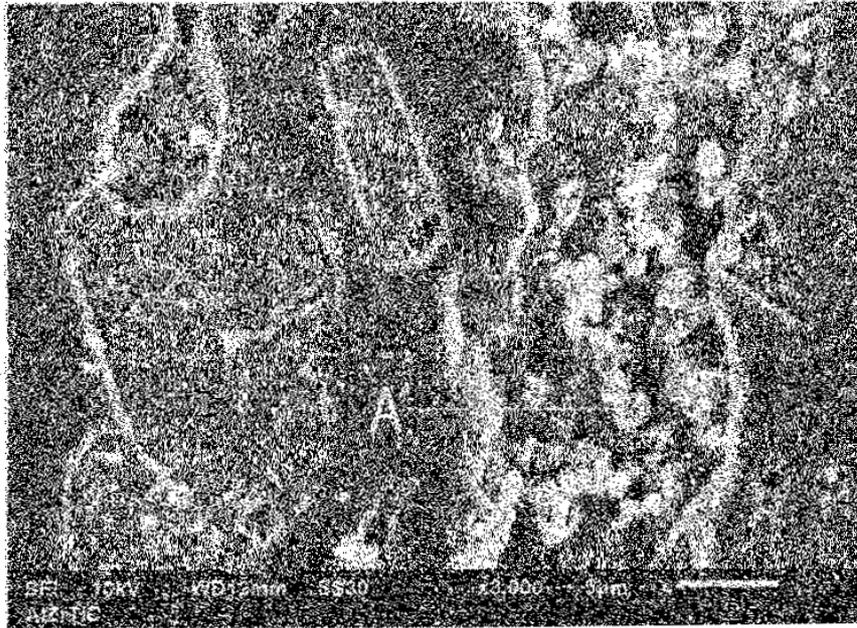


Figura 1

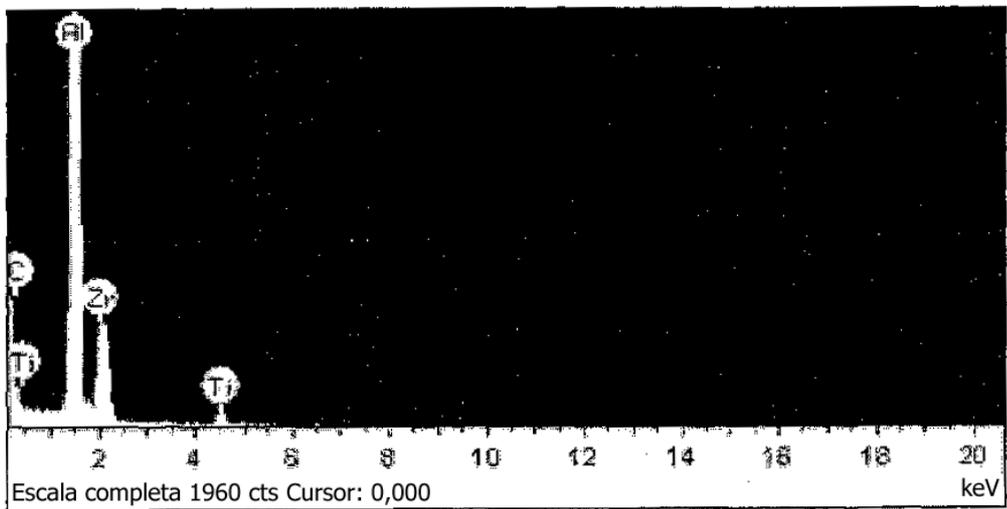


Figura 2

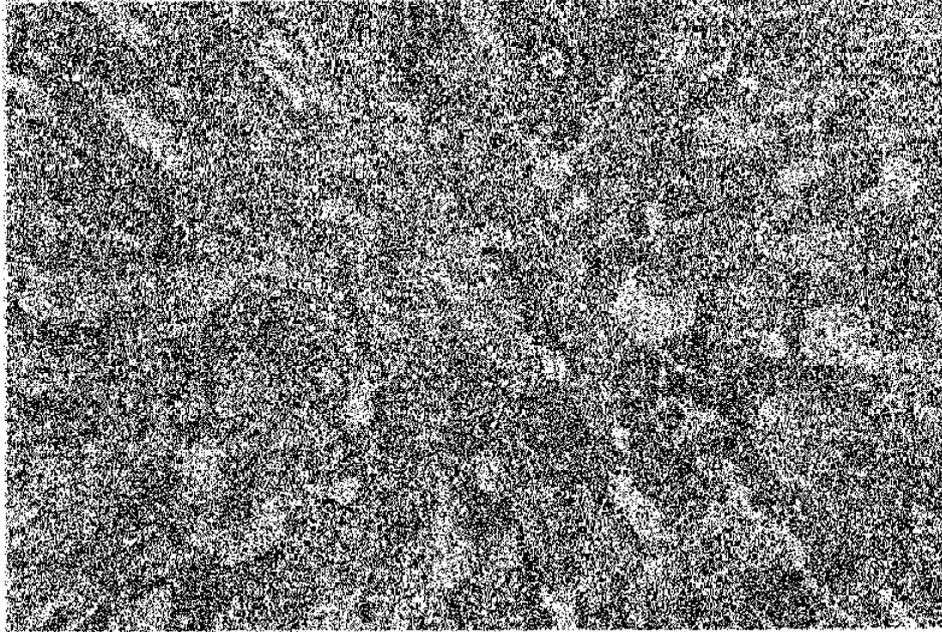


Figura 3

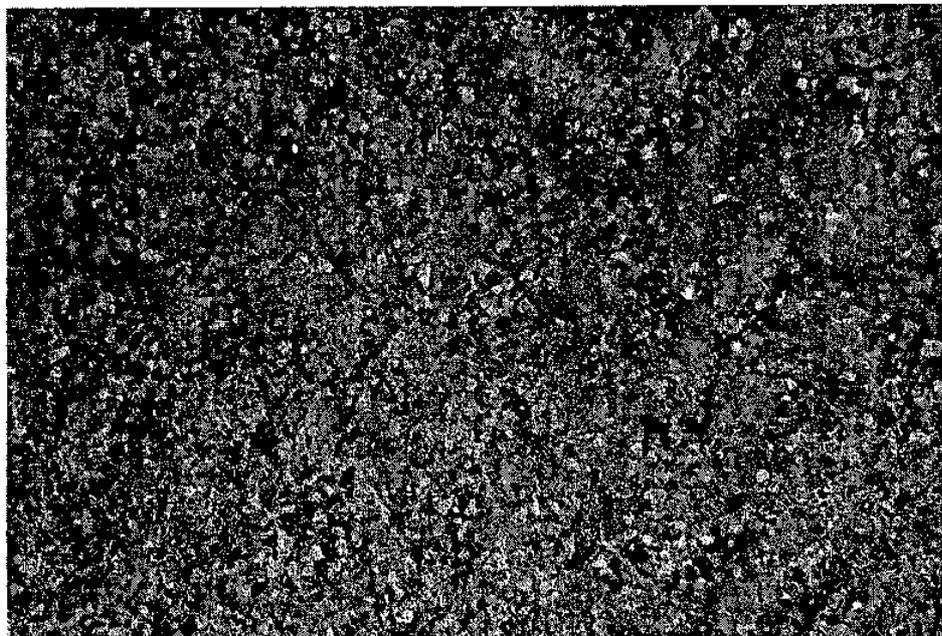


Figura 4