

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 127**

51 Int. Cl.:

C22C 23/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2007 PCT/AT2007/000181**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2007 WO07134345**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2007 E 07718397 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2021521**

54 Título: **Aleación de base de magnesio**

30 Prioridad:

19.05.2006 AT 8692006

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

05.06.2017

73 Titular/es:

**LKR LEICHTMETALLKOMPETENZZENTRUM
RANSHOFEN GMBH (100.0%)
Lamprechtshausenerstraße, Postfach 26
5282 Ranshofen, AT**

72 Inventor/es:

**UGGOWITZER, PETER, J.;
LÖFFLER, JÖRG, F.;
RIEMLMOSER, FRANZ;
KÜHLEIN, MARIA;
KETTNER, MICHAEL y
KILIAN, HELMUT**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 615 127 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 de base de magnesio

- 5 La invención se refiere a una aleación de base de magnesio y a un producto semielaborado producido a partir de la misma.

Precisando, la invención se refiere a una aleación de base de magnesio con un tamaño de grano uniformemente reducido y una alta capacidad de conformación, particularmente en frío, del material.

- 10 El magnesio es un metal alcalinotérreo, cristaliza en un empaquetamiento esférico de la máxima densidad hexagonal de los átomos, tiene una densidad de $1,7 \text{ kg/dm}^3$, un módulo de elasticidad de 44 kN/mm^2 y una resistencia a la tracción de 150 a 200 kN/mm^2 . Una red densamente empaquetada de forma hexagonal únicamente posee un conjunto limitado de planos de deslizamiento, de tal manera que el magnesio solo se puede conformar en pequeña medida a temperatura ambiente.

- 15 En general, los metales alcalinotérreos son muy reactivos. El magnesio se reviste al aire o en agua con una capa de cubierta delgada, firmemente adherente, oxidica/hidroxídica y es al menos parcialmente resistente, en particular frente a agua. No obstante, la elevada reactividad del magnesio provoca en su caso corrosión, a pesar de la capa superficial protectora.

- 20 Para aumentar la resistencia, reducir la sensibilidad al entallado y mejorar la resistencia a la corrosión, el magnesio puede estar aleado sobre todo con los elementos aluminio (Al), cinc (Zn), manganeso (Mn), estando presentes estas aleaciones, en general, a temperatura ambiente en varias fases en forma de cristales mixtos y fases intermetálicas.

- 25 Mediante un recocido en solución con enfriamiento brusco posterior se puede influir en la tenacidad o ductilidad y mediante un enfriamiento lento o temple por precipitación, en la resistencia del material compuesto por estas aleaciones.

- 30 Las aleaciones de magnesio más importantes, usadas actualmente, presentan una denominación y composición química listadas en la Tabla 1.

- 35 Sin embargo, las aleaciones conocidas de magnesio tienen las desventajas de un ajuste heterogéneo de microestructura en el desbaste durante la extrusión continua a temperatura elevada, así como una ductilidad limitada del material a temperatura ambiente.

- 40 En particular la reducida densidad del metal representa una ventaja sustancial del magnesio, de tal manera que desde hace tiempo los expertos en la materia se han confrontado con el deseo de aleaciones de modelar a base de magnesio.

- 45 Por ejemplo, por una publicación "The Effect of Ca Addition on Age Hardening Behaviors and Mechanical Properties in Mg-Zn Alloy" (Materials Science Forum Vol. 419-422 (2003) págs. 307-312) se ha dado a conocer cómo añadir, a una aleación de magnesio y el 6 % en peso de cinc, del 0,1 al 0,5 % en peso de calcio para aumentar las propiedades mecánicas y mejorar los parámetros de temple.

- 50 Con el mismo planteamiento de objetivos de un aumento de la resistencia y mejora de la resistencia a la fluencia se efectuó, de acuerdo con el documento "Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Si-based alloys" (Materials Science and Engineering A357 (2003) 314-320)", una aleación del 1 % en peso de Si y, dado el caso, el 0,25 % en peso de Ca, a un material de base de magnesio con el 6 % en peso de Zn.

- 55 Para crear aleaciones de base de magnesio altamente resistentes y conformadas se intentó también, tal como se divulga en el documento "Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Zn-Ag Alloys" (Materials Science Forum Vol. 419-422 (2003) págs. 159-164)", añadir a una aleación Z6 plata (Ag), pudiéndose conseguir con un contenido del 3 % en peso de Ag una notable afinación de grano y un aumento de la dureza.

- El documento KR20030055753 divulga una aleación de base de magnesio que contiene en porcentaje en peso: el 3-10 % de Zn, el 0,5-4,0 % de Ag, el 0,1-4,0 % de Si, el 0,1-2,0 % de Ca, magnesio e impurezas debidas a la producción como resto.

- 60 La invención ahora se plantea como objetivo crear una aleación de base de magnesio que, con un prensado en caliente de un desbaste de extrusión dado el caso acondicionado, dé lugar a un desbaste para extrusión de grano fino, siendo altamente conformable el material del mismo a mayor temperatura y a temperatura ambiente. Además, el objetivo de la invención es mejorar o influir en la resistencia a la corrosión del material.

- 65 Este objetivo se consigue con una aleación de base de magnesio compuesta, en % en peso, de
 cinc (Zn) más del 0,8, sin embargo, menos del 6,2

zirconio (Zr)	trazas,	sin embargo, menos del 1,0
manganeso (Mn)	más del 0,04,	sin embargo, menos del 0,6
calcio (Ca)	más del 0,04,	sin embargo, menos del 2,0
silicio (Si)	trazas,	sin embargo, menos del 1,0
antimonio (Sb)	trazas,	sin embargo, menos del 0,5
aluminio (Al)	trazas,	sin embargo, menos del 0,5
plata (Ag)	más del 0,1,	sin embargo, menos del 2,0
magnesio e impurezas debidas a la producción como resto.		

- Las ventajas conseguidas con la aleación de base de magnesio compuesto de acuerdo con la invención radican, esencialmente, en una concentración de elementos rigurosamente equilibrada y una tecnología de microaleación en la que se han tenido en cuenta la interacción de todos los elementos de la aleación y la cinética de reacción así como los criterios de crecimiento de grano, representando las ventajas en particular una estructura homogénea de grano fino del material, una elevada conformabilidad en frío y una mejora de la resistencia a la corrosión del mismo.
- El cinc en contenidos del más del 0,8 a menos del 6,2 % en peso en la aleación influye de forma decisiva en el intervalo de solidificación y evita una formación de cristales columnares muy gruesos durante la solidificación. Concentraciones menores del 0,8 % en peso de Zn conducen a un efecto que disminuye de forma sobreproporcional, por el contrario, contenidos de más del 6,2 % en peso dan lugar a una rigidificación eutéctica de la masa fundida con efecto desventajoso.
- El zirconio actúa por precipitaciones de la masa fundida y con acumulación en el frente de cristalización con afinamiento de grano. Contenidos de más del 1,0 % en peso de Zr hacen que las precipitaciones sean más gruesas, de forma desventajosa para el inicio de fisuras en el material en caso de solicitaciones.
- El manganeso en contenidos de más del 0,04, sin embargo, de menos del 0,6 % en peso tiene un efecto múltiple en la aleación. Por un lado, el Mn fragua en la masa fundida F, compuesto que precipita, por otro lado, Mn con zirconio forma, ya a mayor temperatura en la masa fundida, fases que pueden tener un efecto de afinamiento de grano.
- El calcio con contenidos de más del 0,04, sin embargo, menos del 2,0 % en peso en el metal da lugar a una formación de fases en la aleación sólida, fases que evitan de forma eficaz un crecimiento de cristal como estabilizador del límite de grano. Esta fase de $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, que presupone Zn en los contenidos que se han mencionado anteriormente en la aleación, se produce en el intervalo del 0,1 al 1 % en volumen de forma particularmente fina, así como de forma distribuida homogéneamente en el material, por lo que se conserva una excelente estructura de grano fino en el material.
- Las precipitaciones que estabilizan los límites de grano en aleaciones de magnesio convencionales por norma general son electroquímicamente más nobles que la matriz de magnesio, de tal manera que se perjudica la resistencia a la corrosión por efectos galvánicos. En la aleación de acuerdo con la invención precipita la fase no noble $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, de tal manera que se reduce de manera significativa un mecanismo de corrosión galvánica. La consecuencia es una resistencia mejorada a la corrosión.
- El elemento de aleación silicio, en magnesio únicamente es soluble en un grado muy reducido o en trazas y forma la fase Mg_2Si . Por encima del 1,0 % en peso de Si, la proporción de fase en el material de la aleación es grande y empeora sus propiedades mecánicas.
- El antimonio se ha de considerar esencialmente en relación con el silicio, debido a que el antimonio puede dar lugar a una modificación de la fase de Mg_2Si , debiendo ascender una concentración requerida de Sb en el metal de la aleación aproximadamente a la mitad de la del Si.
- A pesar de que las aleaciones de base de magnesio, que pueden contener aluminio hasta el 8 % en peso y por encima, también en vista de una mayor resistencia de material y resistencia a la fluencia, desde luego poseen un potencial de aplicación, en el material de acuerdo con la invención el aluminio representa un elemento indeseado. Debido a contenidos de más del 0,5 % en peso se pueden producir fases frágiles de límite de grano del tipo $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ que también tienen un efecto favorecedor de la corrosión con una configuración gruesa. Además, durante la extrusión del material por debajo de aproximadamente 230 °C se forman fisuras que pueden conducir una pieza prensada quebradiza, pudiendo presentar la misma también considerables diferencias de tamaño de grano a lo largo del corte transversal y la dirección longitudinal.
- La plata presenta, como elemento inhibidor del crecimiento de grano, en la aleación de acuerdo con la invención un elevado potencial en los contenidos de más del 0,1, sin embargo, menos del 2,0 % en peso. Ag se encuentra en estas concentraciones en el estado caliente del material aleado en solución, formándose, tal como se ha encontrado, en caso de contenidos de más del 0,1 % en peso de Ag una elevación de la concentración en los límites de grano que se contrapone, de forma extremadamente eficaz, a un crecimiento de grano. Además, gracias al Ag se puede conseguir un efecto de temple del material a través de la fase de Mg_4Ag . Contenidos de Ag mayores del 2,0 % en

peso tienen en particular desventajas económicas y en cuanto a la química de la corrosión.

En las reivindicaciones 2 y 3 están indicadas composiciones químicas preferentes de las aleaciones de base de magnesio de acuerdo con la invención.

De particular importancia para una microestructura de grano fino de manera homogénea y una elevada conformabilidad de un objeto de la aleación de acuerdo con la invención alrededor de la temperatura ambiente, tal como se ha encontrado, es la concentración total de los microelementos de la aleación Mn, Ca y Si de más del 0,1, sin embargo, menor del 0,65 % en peso en el material de base de magnesio.

Un producto semielaborado de una aleación de base de magnesio de acuerdo con la invención, que se ha conformado con una relación de corte transversal-área de más de 1:16, en particular más de 1:20 de un desbaste de colada hasta dar una pieza prensada a una temperatura de aproximadamente 380 °C, posee un tamaño de grano de la microestructura de menos de 10 µm y, en concreto, con una sustancial isotropía en relación con el corte transversal y en dirección longitudinal. Las piezas prensadas de acuerdo con la invención se pueden continuar conformando o prensando a temperaturas por debajo de 200 °C, en particular a temperatura ambiente, pudiéndose conseguir una superficie sin defectos o una superficie brillante.

A continuación, se va a respaldar la invención con algunos resultados de ensayo.

En la Tabla 2 está indicada la composición química de los materiales examinados.

Las Figuras muestran:

La Figura 1, comportamiento de tensión-alargamiento de aleaciones examinadas

La Figura 2, aleación de ensayo L1, estructura de metal fundido

La Figura 3x, aleación de ensayo L1, estructura de metal fundido

La Figura 3.1 escala de aumento: 500 µm

La Figura 3.2 escala de aumento: 200 µm

La Figura 3.3 escala de aumento: 50 µm

La Figura 3.4 escala de aumento: 20 µm

La Figura 4x, aleación de ensayo L1, conformada

La Figura 4.1 borde de muestra metalográfica transversal

La Figura 4.2 centro de muestra metalográfica transversal

La Figura 4.3 borde de muestra metalográfica longitudinal

La Figura 4.4 centro de muestra metalográfica longitudinal

La Figura 5, aleación de ensayo L2, estructura de metal fundido

La Figura 6x, aleación de ensayo L2, estructura de metal fundido

La Figura 6.1 escala de aumento: 500 µm

La Figura 6.2 escala de aumento: 200 µm

La Figura 6.3 escala de aumento: 50 µm

La Figura 6.4 escala de aumento: 20 µm

La Figura 7x, aleación de ensayo L2

La Figura 7.1 borde de muestra metalográfica transversal

La Figura 7.2 centro de muestra metalográfica transversal

La Figura 7.3 borde de muestra metalográfica longitudinal

La Figura 7.4 centro de muestra metalográfica longitudinal

La Figura 8, aleación comparativa AZ31, estado de metal fundido

La Figura 9 aleación comparativa ZK31, estado de metal fundido

La Figura 1 muestra el resultado del alargamiento dependiendo de la tensión en el ensayo de tracción según la norma EN 10002-1:2001 de aleaciones de base de magnesio.

A continuación, se hace referencia a las denominaciones de aleación y composiciones de aleación indicadas en la Tabla 2.

La muestra con una denominación L1 de una aleación de acuerdo con la invención con una conformación mediante un procedimiento de prensado indirecto y con una relación de prensado de 1:25, en el ensayo de tracción (A50) a temperatura ambiente dio un alargamiento de más del 25 % con una tensión máxima de aproximadamente 260 MPa.

En la muestra de otra aleación de ensayo L2 según la invención se estableció, después de una conformación por prensado igual del lingote a 380 °C, a temperatura ambiente un límite de alargamiento de $R_{p0,2} = 330$ MPa del material, existiendo como medida para la ductilidad un valor de alargamiento de más del 15 %, dado el caso de aproximadamente el 19 %.

Las aleaciones comparativas ZK31, AZ31 y ZM21 presentaron, tal como se desprende de la Figura 1, sin excepción, valores de alargamiento de rotura menores que los materiales de acuerdo con la invención.

En la Figura 2 se puede ver la microestructura de metal fundido dendrítica de la aleación L1. Se estableció un tamaño de grano medio de 140 μm con una estructura esencialmente homogénea a lo largo de todo el corte transversal del lingote.

En la Figura 3 está representada la microestructura en gran parte homogénea en el estado de metal fundido del lingote de la aleación L1 a lo largo del corte transversal con distintos aumentos con una indicación de escala de 500 μm (Fig. 3.1), 200 μm (Fig. 3.2), 50 μm (Fig. 3.3) y 20 μm (Fig. 3.4) y muestra granos esféricos con algunas fases de límite de grano.

La Figura 4 muestra un material conformado con una relación de prensado de 1:25 a 380 °C de la aleación L1 de acuerdo con la invención en dirección longitudinal y transversal desde la zona marginal y central de la muestra.

La Figura 4.1 y la Figura 4.2 son imágenes de muestra metalográfica transversal del borde y del centro de la varilla, representando la Figura 4.3 y la Figura 4.4 las imágenes correspondientes de muestra metalográfica longitudinal. Se midió un tamaño de grano medio de 9 μm a 6 μm .

En la Figura 5 está representada la microestructura de metal fundido globulítica de una aleación L2 de acuerdo con la invención. Con una distribución de grano en gran parte homogénea a lo largo del lingote, el tamaño de grano medio ascendió a 40 μm .

La Figura 6 muestra la microestructura de metal fundido de la Figura 5 (L2) en su forma de configuración muy fina con indicaciones de escala de 500 μm (Fig. 6.1), 200 μm (Fig. 6.2), 50 μm (Fig. 6.3) y 20 μm (Fig. 6.4). Se pueden constatar reducidas fases de precipitación finas en los límites de grano.

En la Figura 7 está reproducida la microestructura de una pieza prensada de una aleación L2 de un lingote prensado a una temperatura de 380 °C con una relación de prensado de 1:25 en dirección transversal en el borde (Fig. 7.1) y en la zona central (Fig. 7.2) y en dirección longitudinal en el borde (Fig. 7.3) y en la zona central de la varilla (Fig. 7.4.). El tamaño de grano medio ascendió aproximadamente a 2 μm .

La microestructura de metal fundido de un lingote de una aleación comparativa AZ31 se muestra en la Figura 8. Una medición de la microestructura dio lugar a un tamaño de grano de 360 μm con una distribución esencialmente homogénea a lo largo del corte transversal.

Después una extrusión a 380°C, la microestructura había recrystalizado en parte de forma gruesa y heterogénea, por lo que no fue posible una determinación segura del tamaño de grano.

Como se representa en la Figura 9, la microestructura de metal fundido (colada en coquilla) en el lingote de la aleación comparativa ZK31 era globulítica y presentaba un tamaño de grano de 80 μm con una buena homogeneidad a lo largo del corte transversal.

Después de un prensado en caliente del desbaste de extrusión, el perfil de extrusión había recrystalizado en parte de forma heterogénea. No fue posible una determinación del tamaño de cristal con una cierta capacidad informativa en el perfil prensado.

Tabla 1: Composiciones de aleaciones de magnesio de acuerdo con el estado de la técnica (en % en peso)

Denominación de aleación	Zn	Mn	Al	Si	Ca	Zr	Mg
Z 6	6,0						Resto
ZM 21	2,0	1,0					Resto
ZK 31	3,0					0,6	Resto
AZ 91*	0,8	0,4	9,0	máx. 0,5			Resto
AM 60*		0,25	6,0				Resto
AZ 31	1,0	hasta 1,0	3,0				Resto

* esencialmente aleaciones de colada

Tabla. 2: Composiciones de materiales examinados (en % en peso)

Denominación de aleación	Zn	Mn	Al	Si	Ca	Zr	Ag	Mg
L 1	2,9	0,2	-		0,2		0,5	Resto
L 2	2,8	0,1	-		0,2	0,8	0,4	Resto
ZM 21**	1,8	0,7						Resto
ZK 31**	2,7					0,5		Resto
AZ 31	1,0	0,3	3,0					Resto

** ninguna aleación normalizada

REIVINDICACIONES

1. Aleación de base de magnesio de grano fino compuesta % en peso de
 cinc (Zn) más del 0,8, sin embargo, menos del 6,2
 zirconio (Zr) trazas, sin embargo, menos del 1,0
 manganeso (Mn) más del 0,04, sin embargo, menos del 0,6
 calcio (Ca) más del 0,04, sin embargo, menos del 2,0
 silicio (Si) trazas, sin embargo, menos del 1,0
 antimonio (Sb) trazas, sin embargo, menos del 0,5
 plata (Ag) más del 0,1, sin embargo, menos del 2,0
 magnesio e impurezas debidas a la producción como resto.

5 2. Aleación de base de magnesio de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los elementos de microaleación Mn, Ca, Si presentan una concentración total de más de 0,1, sin embargo, menor de 0,65, preferentemente de más de 0,15, sin embargo, menor de 0,5.

10 3. Aleación de base de magnesio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la concentración en % en peso de uno o varios de los elementos de aleación asciende a

Zn	más del 1,0, sin embargo, menos del 5,9,	preferentemente más del 1,5, preferentemente menos del 4,0
Zr	menor del 0,8,	preferentemente menos del 0,6
Mn	más del 0,06, sin embargo, menos del 0,4,	preferentemente más del 0,09 preferentemente menos del 0,2
Ca	más del 0,1, sin embargo, menos del 1,0,	preferentemente más del 0,14 preferentemente menos del 0,6
Si	menor del 0,5,	preferentemente menos del 0,2
Sb	menor del 0,25,	preferentemente menos del 0,1
Al	menor del 0,1,	preferentemente menos del 0,08
Ag	más del 0,2, sin embargo, menos del 1,2,	preferentemente más del 0,38 preferentemente menos del 0,9.

4. Producto semielaborado de una aleación de base de magnesio con una composición química de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, conformado con una relación de prensado de al menos 1:20, producto semielaborado que posee un tamaño de grano de menos de 10 µm y una isotropía sustancial.

15

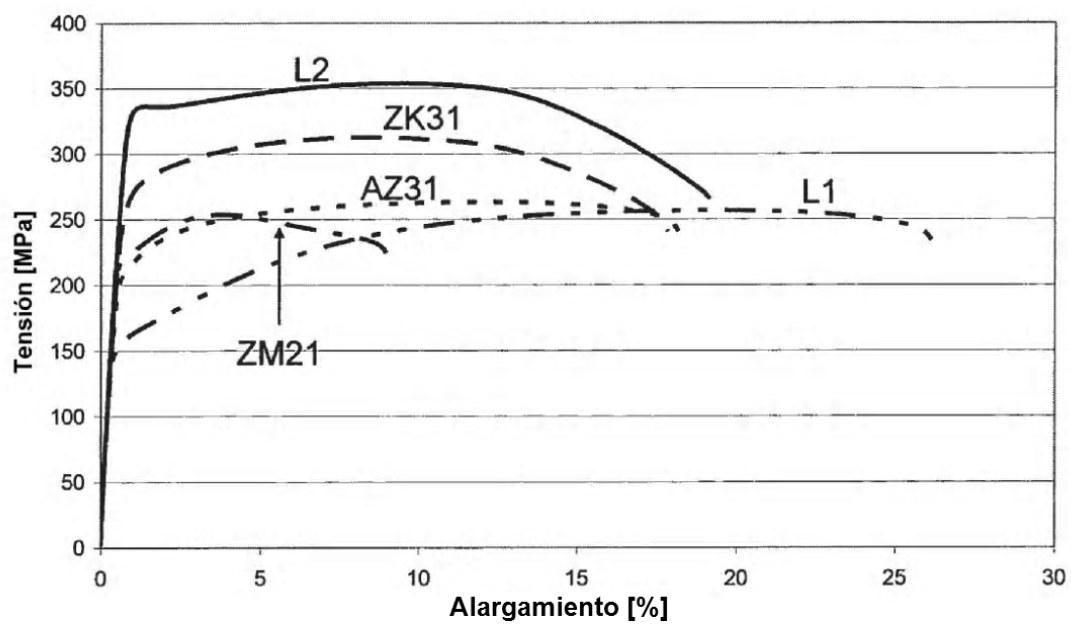


Fig. 1

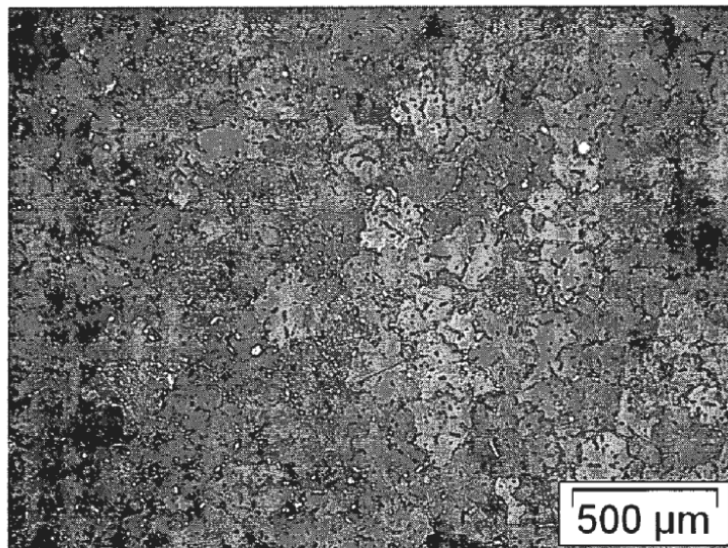


Fig. 2

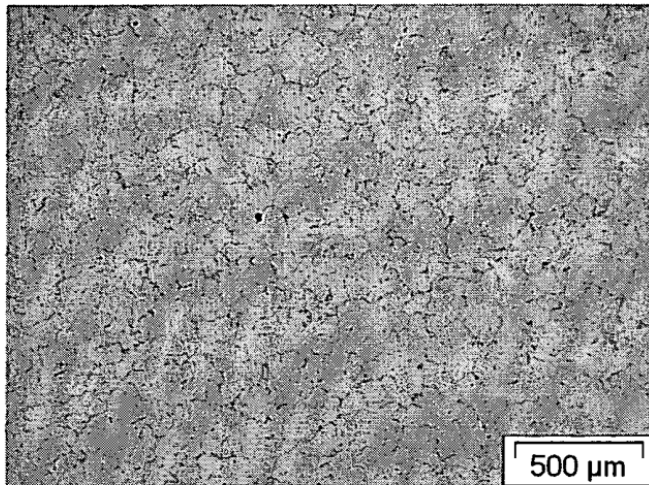


Fig. 3.1

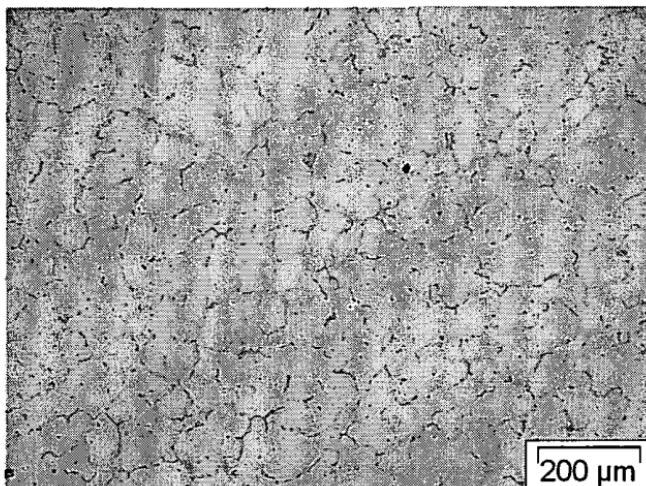


Fig. 3.2

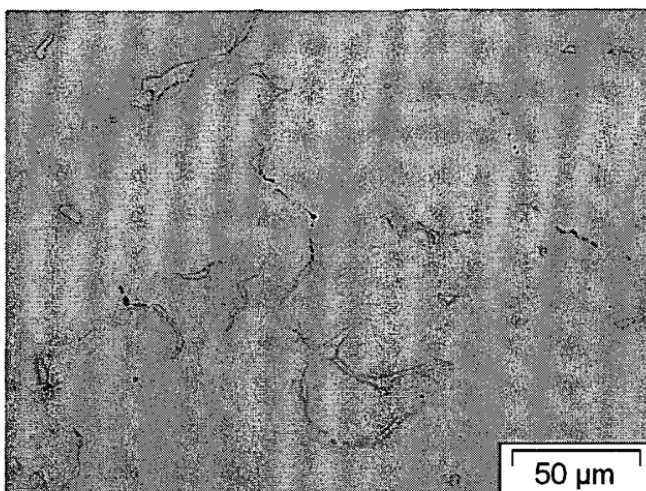


Fig. 3.3

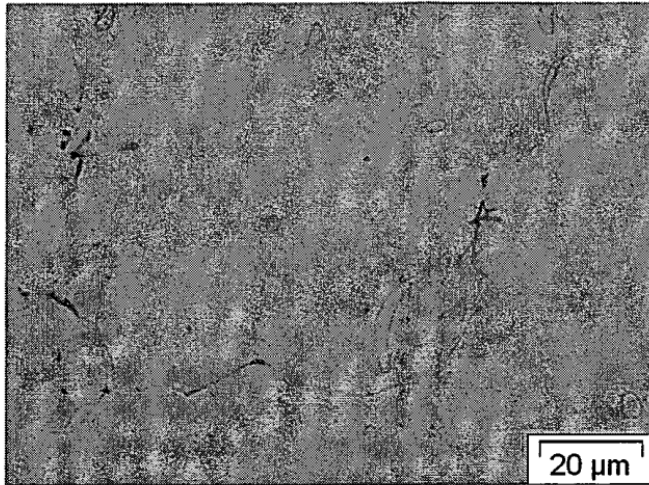


Fig. 3.4

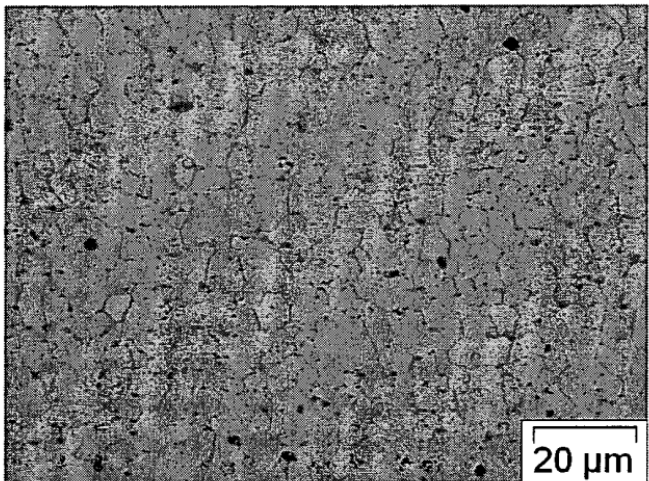


Fig. 4.1

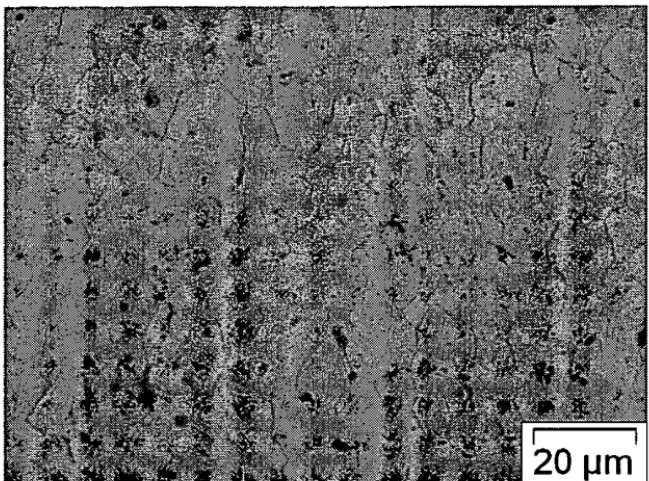


Fig. 4.2

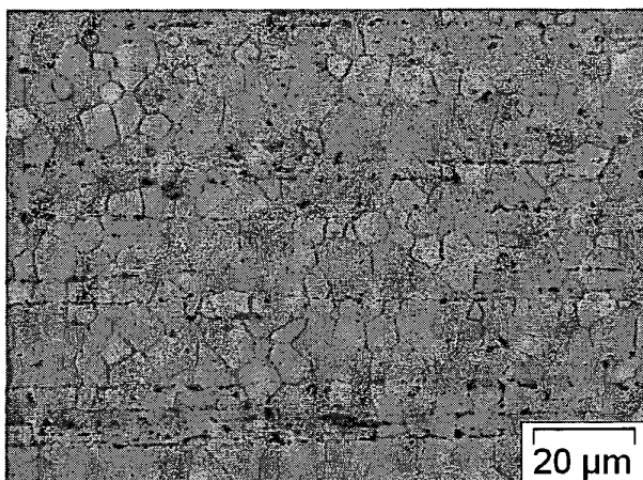


Fig. 4.3

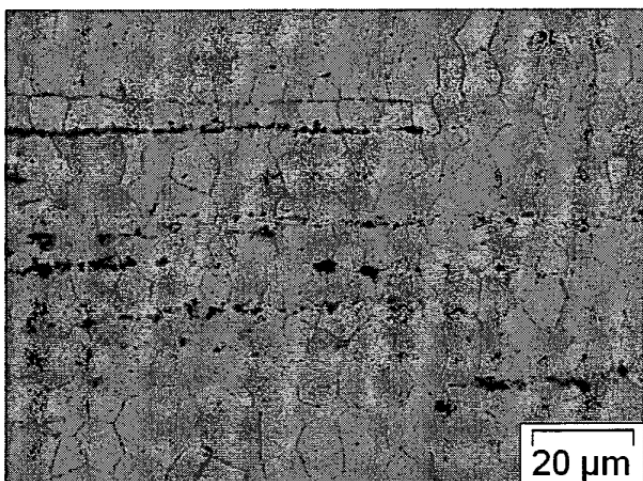


Fig. 4.4

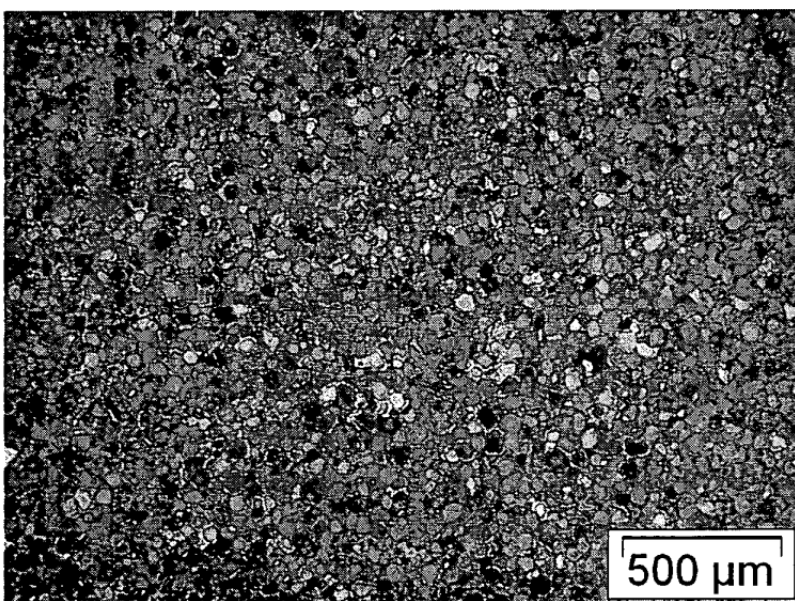


Fig. 5

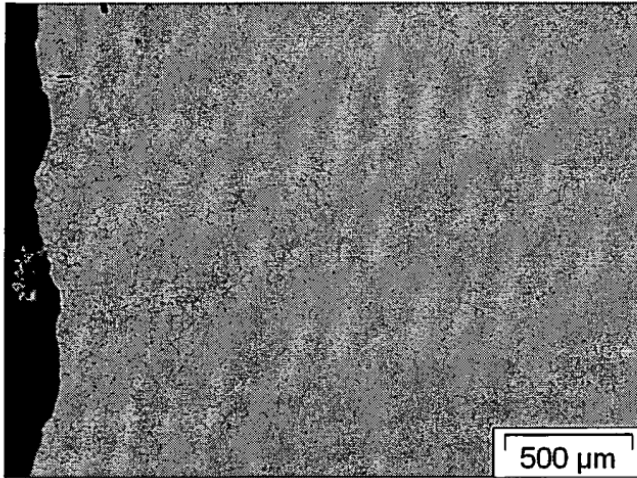


Fig. 6.1

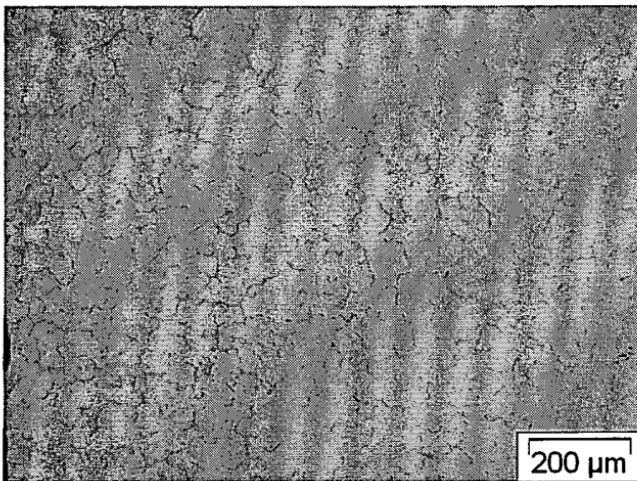


Fig. 6.2

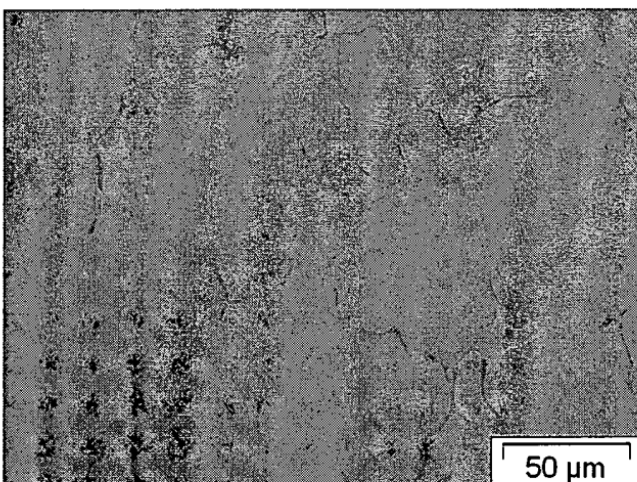


Fig. 6.3

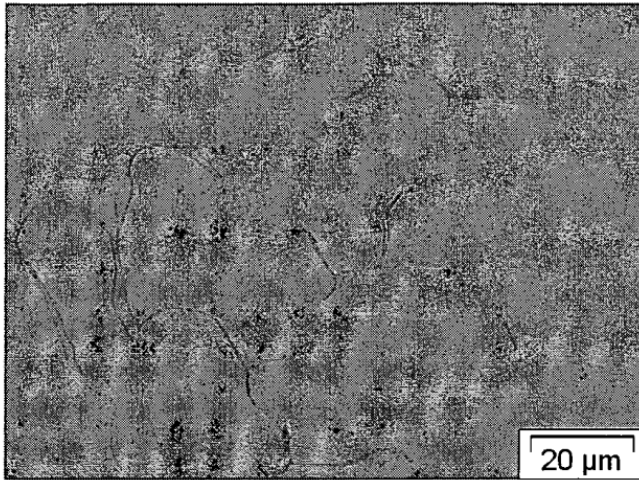


Fig. 6.4

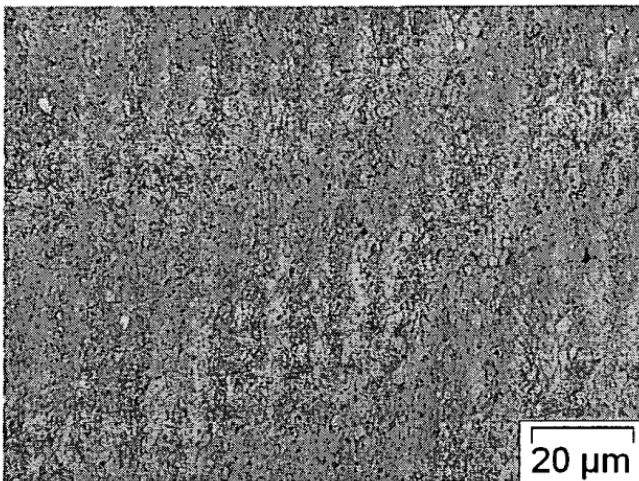


Fig. 7.1

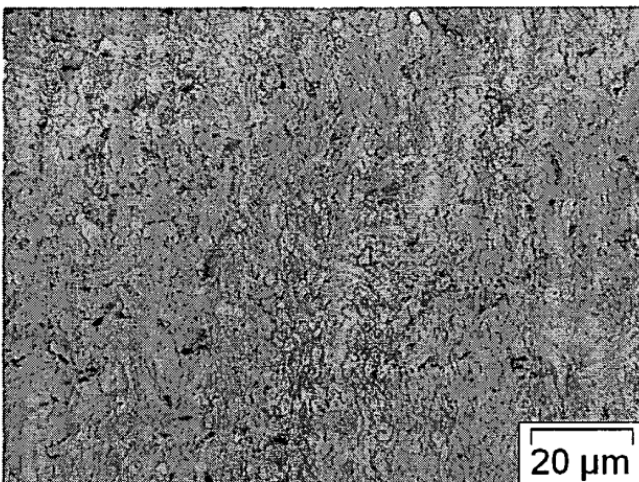


Fig. 7.2

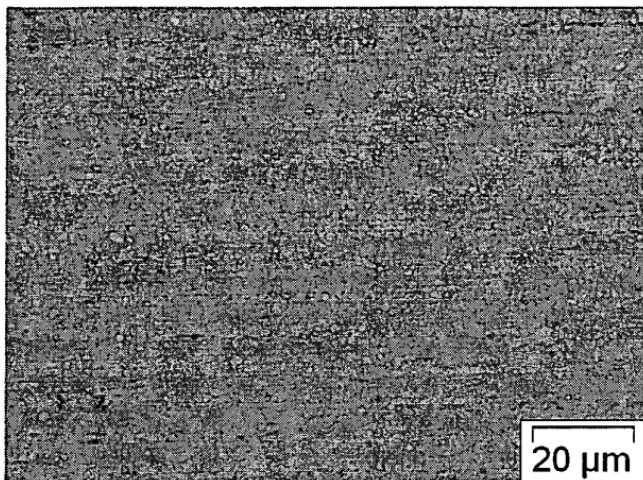


Fig. 7.3

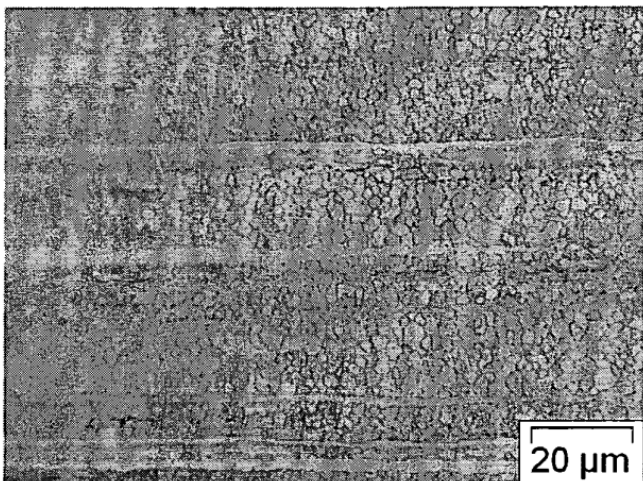


Fig. 7.4

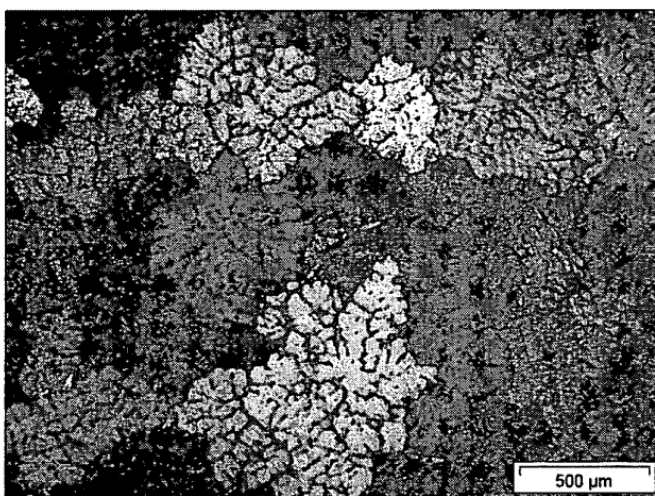


Fig. 8

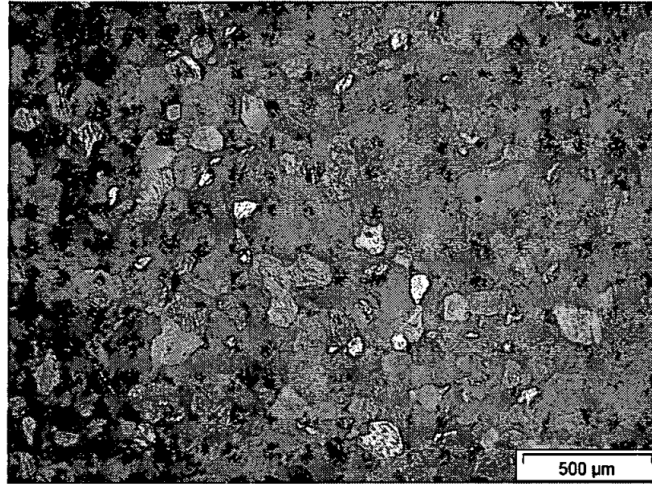


Fig. 9