

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 236**

51 Int. Cl.:

**C22C 1/06** (2006.01)

**C22C 23/02** (2006.01)

**B22D 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2011 E 11159526 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2374905**

54 Título: **Método de fabricación de una aleación a base de magnesio para alta temperatura**

30 Prioridad:

**29.03.2010 KR 20100028157**

**27.12.2010 KR 20100135979**

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

**11.06.2019**

73 Titular/es:

**KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL  
TECHNOLOGY (50.0%)**

**35-3, Hongcheon-ri, Ipjang-myeon, Seobuk-gu,  
Cheonan-si**

**Chungcheongnam-do 331-825 , KR y  
EMK CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KIM, SHAE K y  
SEO, JUNG HO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 716 236 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 de fabricación de una aleación a base de magnesio para alta temperatura

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de fabricación de una aleación a base de magnesio para alta temperatura.

10 **Técnica anterior**

El magnesio con una densidad relativa de 1,7 no solo es el elemento más ligero entre los metales disponibles en el mercado, sino que su resistencia específica y rigidez específica también son superiores a las del hierro y el aluminio. Además, se pueden obtener excelentes propiedades mecánicas cuando se fabrican productos de magnesio mediante un proceso de fundición por moldeo a presión. Por lo tanto, el magnesio se está aplicando actualmente en diversos campos, tales como componentes electrónicos portátiles, aeronaves y artículos deportivos, etc., centrándose principalmente en el campo de los componentes de automóviles. Cuando las aleaciones de magnesio se aplican a los componentes de automóviles, se puede lograr el 30 % de reducción de peso.

Las aleaciones de magnesio típicas entre las aleaciones de magnesio actualmente disponibles en el mercado para aplicaciones de fundición por moldeo son las aleaciones a base de magnesio (Mg)-aluminio (Al), tales como AZ91D, AM50 y AM60. Estas aleaciones de magnesio tienen un precio bajo y tienen una capacidad de fundición por moldeo buena en comparación con otras aleaciones para las aplicaciones de fundición por moldeo a presión. En particular, se puede obtener una alta resistencia mediante la formación de una fase de  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> durante la solidificación a temperatura ambiente. Sin embargo, aunque los componentes de automóviles y aeronaves se usan, en general, en un entorno de alta temperatura de 150 °C a 200 °C, la estabilidad térmica deficiente de la fase de  $\beta$  deteriora la resistencia a la termofluencia de estas aleaciones de magnesio. Como resultado, existe la desventaja de que estas aleaciones de magnesio no son adecuadas para su aplicación a los productos anteriores usados en un entorno de alta temperatura.

Se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar y optimizar las aleaciones de magnesio para alta temperatura desde la década de 1990. Las aleaciones de magnesio para alta temperatura se clasifican, en gran medida, en aleaciones de magnesio para aplicaciones de fundición por moldeo a presión y aleaciones de magnesio para aplicaciones de fundición por moldeo en arena, que dependen de las composiciones de aleaciones y los métodos de fabricación a causa de las diferencias en las temperaturas de uso de los componentes diana. Una característica adecuada requerida en la aleación de magnesio para alta temperatura es la capacidad de fundición por moldeo, que es adecuada para la fundición por moldeo a presión, y también se requieren resistencias a la corrosión y oxidación. Además, cuando se tiene en consideración la competitividad frente al acero y al aluminio, se requiere el desarrollo de aleaciones de magnesio que excluyan los elementos aditivos de alto precio en términos de coste.

Cuando se examinan las aleaciones de magnesio desarrolladas convencionalmente para alta temperatura en función de los requisitos anteriores, las aleaciones de magnesio que tienen altas relaciones de adición de elementos de tierras raras (RE en inglés) resultan desventajosas en un aspecto de coste. Por otro lado, cuando se añaden metales alcalinotérreos (por ejemplo, calcio (Ca) y estroncio (Sr)) a las aleaciones de magnesio, existe el problema de que las aleaciones de magnesio tienen una capacidad de fundición por moldeo deficiente, tal como una disminución en la fluidez de la masa fundida, las grietas de rotura en caliente y la soldadura a presión. El documento WO 2010/032893 A1 desvela un método que se refiere al método de la presente invención.

50 **Divulgación****Problema técnico**

La presente invención proporciona un método de fabricación para una aleación a base de magnesio para alta temperatura, en el que el óxido de calcio (CaO) se añade a un magnesio fundido para reducir el CaO, el Ca reducido del CaO se hace reaccionar con Mg o Al para formar una fase y se puede suprimir la formación de una fase de  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> térmicamente inestable, de tal manera que se pueda mejorar la resistencia a alta temperatura y la resistencia a la deformación.

La presente invención también proporciona un método de fabricación para una aleación a base de magnesio para alta temperatura, en el que se añade el CaO a la aleación de magnesio, de tal manera que se puedan mejorar la ductilidad y la resistencia, mejorando al mismo tiempo la solidez de la fundición por moldeo, tal como la reducción de óxidos, inclusiones y poros o similares.

En las aleaciones de Mg, el uso de cada aleación de Mg se determina, en general, de acuerdo con la temperatura del entorno en el que se usan los productos. La temperatura del entorno en uso se clasifica a menudo en 90 °C, 120 °C y 150 °C, etc. La presente invención también proporciona una aleación a base de magnesio para alta

temperatura que se puede usar a altas temperaturas de 120 °C o más y 175 °C o más, incluyendo una temperatura de 90 °C o más.

- 5 El objetivo de la presente invención no se limita a lo mencionado anteriormente y otros objetivos no descritos en el presente documento serán entendidos con claridad por parte de aquellos expertos en la materia a partir de las siguientes descripciones.

**Solución técnica**

- 10 De acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención, un método para la fabricación de una aleación a base de magnesio para alta temperatura incluye: fundir magnesio (Mg) o una aleación de magnesio en una fase líquida; añadir del 0,5 % al 4,0 % en peso de óxido de calcio (CaO) sobre una superficie de una masa fundida en la que se funden el magnesio o la aleación de magnesio; evacuar el CaO a través de la agitación en superficie para permitir que el CaO no permanezca en el magnesio o la aleación de magnesio a través de una reacción de reducción en superficie entre la masa fundida y el CaO; y formar un compuesto mediante la reacción de al menos una parte del calcio (Ca) producido mediante la reacción de reducción en superficie en el magnesio o la aleación de magnesio, en el que la agitación en superficie se lleva a cabo durante entre 1 segundo y 60 minutos por 15 0,1 % en peso de óxido de calcio añadido, en el que la agitación en superficie se realiza en la parte de capa superior, cuya profundidad es de aproximadamente el 20 % de la profundidad total de la masa fundida desde la superficie de la misma.

De manera específica, el método puede incluir la adición del CaO 1,4 veces el peso de una composición diana de Ca final sobre la superficie de la masa fundida en la que se funden el magnesio o la aleación de magnesio.

- 25 El CaO se puede añadir en el intervalo del 1,0 al 3,5 % en peso. El Ca se puede producir en el intervalo del 0,8 al 2,4 % en peso.

- 30 Una composición final de la aleación de Mg puede incluir del 6,0 al 8,0 % en peso de aluminio (Al), del 0,1 al 0,3 % en peso de manganeso (Mn), del 0,2 al 0,3 % en peso de estroncio (Sr), menos del 0,04 % en peso de zinc (Zn), menos del 0,9 % en peso de estaño (Sn) y un resto que es Mg.

El compuesto formado puede incluir al menos uno de Mg<sub>2</sub>Ca, Al<sub>2</sub>Ca y (Mg, Al)<sub>2</sub>Ca.

- 35 Además, se desvela que una aleación a base de magnesio para alta temperatura se caracteriza por que la aleación a base de magnesio se fabrica mediante la adición del 0,5 % al 4,0 % en peso de CaO a un magnesio o aleación de magnesio fundido y la evacuación parcial o total del CaO a través de una reacción de reducción en superficie del CaO, en la que la aleación a base de magnesio contiene un compuesto formado a través de la combinación de Ca con Mg u otros elementos de aleación en la aleación a base de magnesio para tener, de este modo, mayores propiedades mecánicas a alta temperatura, en comparación con una aleación de Mg que tiene la misma composición fabricada mediante la adición directa de Ca.

Las propiedades mecánicas a alta temperatura pueden ser el límite elástico a alta temperatura o la resistencia a la tracción a alta temperatura.

- 45 El CaO se puede añadir en el intervalo del 1,0 al 3,5 % en peso. El Ca se puede producir en el intervalo del 0,8 al 2,4 % en peso.

- 50 Una composición final de la aleación de Mg puede incluir del 6,0 al 8,0 % en peso de Al, del 0,8 al 2,4 % en peso de Ca, del 0,1 al 0,3 % en peso de Mn, del 0,2 al 0,3 % en peso de Sr, menos del 0,04 % en peso de Zn, menos del 0,9 % en peso de Sn y un resto que es Mg.

El compuesto formado puede incluir al menos uno de Mg<sub>2</sub>Ca, Al<sub>2</sub>Ca y (Mg, Al)<sub>2</sub>Ca.

- 55 Además, se desvela que una aleación a base de magnesio para alta temperatura se caracteriza por que la aleación a base de magnesio se fabrica mediante la adición del 0,5 % al 4,0 % en peso de CaO a un magnesio o aleación de magnesio fundido y la evacuación parcial o total a través de una reacción de reducción del CaO, en la que la aleación a base de magnesio contiene un compuesto formado a través de la combinación de Ca con Mg u otros elementos de aleación en la aleación a base de magnesio para tener, de este modo, menor alargamiento a alta temperatura y deformación por termofluencia a alta temperatura, en comparación con una aleación de Mg que tiene la misma composición fabricada mediante la adición directa de Ca.

El CaO se puede añadir en el intervalo del 1,0 al 3,5 % en peso. El Ca se puede producir en el intervalo del 0,8 al 2,4 % en peso.

- 65 Una composición final de la aleación de Mg puede incluir del 6,0 al 8,0 % en peso de aluminio (Al), del 0,1 al 0,3 % en peso de manganeso (Mn), del 0,2 al 0,3 % en peso de estroncio (Sr), menos del 0,04 % en peso de zinc (Zn),

menos del 0,9 % en peso de estaño (Sn) y un resto que es Mg.

El compuesto formado puede incluir al menos uno de  $Mg_2Ca$ ,  $Al_2Ca$  y  $(Mg, Al)_2Ca$ .

- 5 Además, se desvela que una aleación a base de magnesio para alta temperatura se caracteriza por que la aleación a base de Mg se fabrica a través de la adición del CaO a un magnesio o una aleación de magnesio fundido y una reacción de reducción en superficie del CaO, en la que la resistencia y el alargamiento de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente se aumentan al mismo tiempo, en comparación con una aleación de Mg que tiene la misma composición fabricada mediante la adición directa de Ca.

10

#### Efectos ventajosos

Tal como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención, cuando se añade CaO a una aleación de magnesio disponible en el mercado, la microestructura de la aleación de magnesio se vuelve más fina y se forman las fases de  $Al_2Ca$  o similares. Asimismo, se suprime la formación de una fase de  $\beta-Mg_{17}Al_{12}$  térmicamente inestable y se reducen, en gran medida, los defectos de la fundición por moldeo. Como resultado, se aumentan el límite elástico y la resistencia a la tracción de la aleación de magnesio a alta temperatura y también se suprime un aumento abrupto en cuanto al alargamiento a alta temperatura, a diferencia de las aleaciones de magnesio típicas.

15

20

Asimismo, se reduce la deformación por termofluencia a alta temperatura mediante la supresión de la deformación a alta temperatura. Por lo tanto, se aumenta la resistencia a la termofluencia a alta temperatura.

#### Descripción de los dibujos

25

Las realizaciones a modo de ejemplo se pueden entender con más detalle a partir de la siguiente descripción tomada en conjunto con los dibujos adjuntos, en los que:

- Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método de fabricación de una aleación a base de magnesio de acuerdo con la presente invención;
- Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra la disociación de un óxido de metal alcalinotérreo (CaO) añadido al magnesio fundido de acuerdo con la presente invención;
- Figura 3 es una vista esquemática que muestra de manera ilustrativa la disociación de un óxido de metal alcalinotérreo (CaO) a través de la agitación de una parte de capa superior del magnesio fundido de acuerdo con la presente invención;
- Figura 4a es una micrografía de una aleación MRI153 disponible en el mercado y  
Figura 4b es una micrografía de una aleación Eco-MRI153 fabricada usando CaO de acuerdo con la presente invención;
- Figuras 5a a 5d son micrografías de microscopio electrónico de transmisión (TEM en inglés) de una aleación de magnesio fabricada mediante un método de fabricación de una aleación de magnesio de acuerdo con la presente invención;
- Figura 6 es un gráfico que muestra el límite elástico medido a 150 °C de aleaciones de magnesio fabricadas con un contenido de CaO variable de acuerdo con la presente invención;
- Figura 7 es un gráfico que muestra la resistencia a la tracción medida a 150 °C de aleaciones de magnesio fabricadas con un contenido de CaO variable de acuerdo con la presente invención;
- Figura 8 es un gráfico que muestra el alargamiento medido a 150 °C de aleaciones de magnesio fabricadas con un contenido de CaO variable de acuerdo con la presente invención;
- Figura 9 es un gráfico que muestra las propiedades mecánicas a temperatura ambiente de MRI153 y MRI230 (Eco-MRI153 y Eco-MRI230) fabricadas usando CaO, en comparación con aquellas de las aleaciones de Mg MRI153 y MRI230 fabricadas usando Ca;
- Figura 10 es un gráfico que muestra las propiedades mecánicas a alta temperatura (150 °C) entre la MRI153 fabricada usando CaO y la MRI153 usando Ca;
- Figura 11 es un gráfico que compara el límite elástico a temperatura ambiente y alta entre una aleación de magnesio MRI153 (Eco-MRI153), en la que se ajusta una composición mediante la adición de CaO de acuerdo con la presente invención, y una aleación MRI153, en la que se ajusta una composición mediante la adición de Ca de acuerdo con un ejemplo comparativo;
- Figura 12 es un gráfico que compara la resistencia a la tracción a temperatura ambiente y alta entre una aleación MRI153 (Eco-MRI153), en la que se ajusta una composición mediante la adición de CaO de acuerdo con la presente invención, y una aleación de magnesio MRI153, en la que se ajusta una composición mediante la adición de Ca de acuerdo con un ejemplo comparativo;

- Figura 13 es un gráfico que compara el alargamiento a temperatura ambiente y alta entre una aleación MRI153 (Eco-MRI153), en la que se ajusta una composición mediante la adición de CaO de acuerdo con la presente invención, y una aleación de magnesio MRI153, en la que se ajusta una composición mediante la adición de Ca de acuerdo con un ejemplo comparativo;
- Figura 14 es un gráfico que compara la deformación por termofluencia (200 h, 50 MPa y 150 °C) entre una aleación MRI153 (Eco-MRI153), en la que se ajusta una composición mediante la adición de CaO de acuerdo con la presente invención, y una aleación de magnesio MRI153, en la que se ajusta una composición mediante la adición de Ca de acuerdo con un ejemplo comparativo; y
- Figura 15 es un gráfico que compara la deformación por termofluencia (200 h, 70 MPa y 175 °C) entre una aleación MRI230 (Eco-MRI230), en la que se ajusta una composición mediante la adición de CaO de acuerdo con la presente invención, y una aleación de magnesio MRI230, en la que se ajusta una composición mediante la adición de Ca de acuerdo con un ejemplo comparativo.

### Mejor modo

- 5 Las realizaciones preferidas de la presente invención se describirán a continuación con más detalle con referencia a los dibujos adjuntos. En todos los casos posibles, se usan números de referencia similares para hacer referencia a elementos iguales o similares en la descripción y los dibujos. Además, se excluirán las descripciones detalladas relacionadas con funciones o configuraciones bien conocidas con el fin de no ocultar de manera innecesaria las materias objeto de la presente invención.
- 10 En la presente invención, un método de fabricación de una aleación novedosa mediante la adición de CaO a un magnesio fundido y una aleación del mismo se usa para resolver los problemas que surgen cuando se añade calcio al magnesio y superar las limitaciones de las propiedades físicas.
- 15 La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método de fabricación de una aleación a base de magnesio de acuerdo con la presente invención. Tal como se muestra en la Figura 1, el método de fabricación de la aleación a base de magnesio de acuerdo con la presente invención incluye las etapas de: formar una masa fundida a base de magnesio (Etapa S1); añadir un óxido de metal alcalinotérreo (CaO en la presente invención) (Etapa S2); agitar la masa fundida a base de magnesio (Etapa S3); evacuar el óxido de metal alcalinotérreo (Etapa S4); dejar que el metal alcalinotérreo (Ca en la presente invención) reaccione con la masa fundida a base de magnesio (Etapa S5); fundir por moldeo (Etapa S6); y solidificar (Etapa S7). Aunque la Etapa S4 de evacuación del óxido de metal alcalinotérreo y la Etapa S5 de dejar que el metal alcalinotérreo reaccione con la masa fundida a base de magnesio se dividen en etapas separadas por facilidad de la descripción, las dos Etapas S4 y S5 se producen casi al mismo tiempo. Es decir, cuando comienza el suministro del metal alcalinotérreo en la Etapa S4, se inicia la Etapa S5.
- 20 En la Etapa S1 de formación de la masa fundida a base de magnesio, se ponen el magnesio o una aleación de magnesio en un crisol y se calientan a una temperatura que varía de 400 °C a 800 °C en una atmósfera de gas protector. A continuación, se funde la aleación de magnesio en el crisol para formar la masa fundida a base de magnesio.
- 30 Temperatura de fusión del magnesio o la aleación de magnesio
- En la presente invención, la temperatura para fundir magnesio o una aleación de magnesio significa la temperatura de fusión del magnesio puro y la temperatura de fusión de la aleación de magnesio. Las temperaturas de fusión pueden ser diferentes en función del tipo de aleación. Para lograr una reacción suficiente, se añade CaO en el estado en el que se funden por completo el magnesio o la aleación de magnesio. Una temperatura a la que una fase sólida se funde lo suficiente como para existir en una fase líquida completa resulta suficiente para la temperatura de fusión del magnesio o la aleación de magnesio. Sin embargo, en la presente invención, es necesario trabajar para mantener un magnesio fundido en el intervalo de temperatura con un margen suficiente, considerando el hecho de que la temperatura del magnesio fundido disminuye debido a la adición de CaO.
- 40 En el presente documento, cuando la temperatura es menor de 400 °C, es difícil que se forme la aleación de magnesio fundido. Por el contrario, cuando la temperatura es mayor de 800 °C, existe el riesgo de que la masa fundida a base de magnesio se pueda prender. Un magnesio fundido se forma, en general, a una temperatura de 600 °C o más, mientras que una aleación de magnesio fundido se puede formar a una temperatura que varía de 400 °C o más a 600 °C o menos. En general, muchos casos en metalurgia muestran que un punto de fusión disminuye a medida que avanza la aleación.
- 45 Cuando la temperatura de fusión se aumenta demasiado alto, se puede producir la vaporización del metal líquido. Asimismo, el magnesio se prende fácilmente debido a su propia característica, de tal manera que se puede perder el magnesio fundido y se puede ejercer un efecto adverso sobre las propiedades físicas finales.
- 50

El magnesio usado en la Etapa S1 de formación de la masa fundida a base de magnesio puede ser uno cualquiera seleccionado de magnesio puro, una aleación de magnesio y equivalentes de los mismos. Asimismo, la aleación de magnesio puede ser una cualquiera seleccionada de AZ91D, AM20, AM30, AM50, AM60, AZ31, AS41, AS31, AS21X, AE42, AE44, AX51, AX52, AJ50X, AJ52X, AJ62X, MRI153, MRI230, AM-HP2, magnesio-Al, magnesio-Al-Re, magnesio-Al-Sn, magnesio-Zn-Sn, magnesio-Si, magnesio-Zn-Y y equivalentes de las mismas; sin embargo, la presente invención no se limita a las mismas. Se puede usar cualquier aleación de magnesio que esté disponible, en general, en las industrias.

En la Etapa S2 de adición del óxido de metal alcalinotérreo, se añade CaO en forma de polvo sobre una superficie del magnesio fundido. En este caso, resulta preferible que el CaO esté en forma de polvo para la aceleración de una reacción con la aleación de magnesio.

#### Forma en polvo de CaO

Se puede introducir cualquier forma de CaO para la reacción. De manera deseable, el CaO se puede añadir en un estado de polvo para aumentar un área superficial para una reacción eficaz. Sin embargo, si el aditivo es demasiado fino, es decir, de menos de 0,1 µm de tamaño, el aditivo es susceptible de dispersarse mediante magnesio vaporizado o aire caliente, dificultando, de este modo, la introducción del aditivo en un horno. Además, los aditivos se aglomeran entre sí y, por tanto, se agrupan, al tiempo que no se mezclan fácilmente con el metal fundido líquido. Por el contrario, si el polvo es demasiado grueso, esto no resulta deseable debido a que el área superficial total no se aumenta. Resulta preferible que un tamaño de partícula ideal no deba exceder de 500 µm. Más preferentemente, el tamaño de partícula puede ser de 200 µm o menos.

Con el fin de prevenir que se dispersen las fases en polvo, resulta posible introducir el CaO en forma de pellas que se aglomeran a partir de la forma en polvo.

#### Óxido de metal alcalino térreo (óxido de calcio) añadido

En la presente invención, el CaO se usa como óxido de metal alcalinotérreo añadido al material fundido.

La cantidad introducida del óxido de metal alcalinotérreo se determina mediante una composición de aleación diana final. Es decir, la cantidad de CaO se puede determinar mediante la realización de un cálculo retrospectivo de acuerdo con la cantidad deseada de Ca que se va a alear hasta dar una aleación de magnesio.

De acuerdo con la aleación de magnesio para alta temperatura y el método de fabricación de la misma de acuerdo con la presente invención, la cantidad introducida del óxido de metal alcalinotérreo se encuentra en el intervalo del 0,5 % en peso al 4,0 % en peso. Se pudieron obtener excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura cuando la cantidad introducida del óxido de metal alcalinotérreo fue del 4,0 % en peso o menos. La mejora de las propiedades anteriores no fue relativamente grande cuando la cantidad introducida fue menor del 0,5 % en peso. Más preferentemente, la composición se encuentra en el intervalo del 1,0 % en peso al 3,5 % en peso. En el presente documento, las excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura significan un límite elástico y una resistencia a la tracción relativamente altos a alta temperatura y un alargamiento y una deformación por termofluencia relativamente bajos a alta temperatura.

En la presente invención, resulta más preferible que la cantidad introducida de óxido de calcio (CaO) deba ajustarse de tal manera que el calcio formado mediante la reducción de CaO se incluya en el intervalo del 0,8 % en peso al 2,4 % en peso en la aleación de magnesio final.

En la Etapa S3, el magnesio fundido se agita durante 1 segundo a 60 minutos por 0,1 % en peso del CaO añadido.

En este caso, si el tiempo de agitación es de menos de 1 segundo por 0,1 % en peso, el CaO no se mezcla con el magnesio fundido de manera suficiente; y, si el tiempo de agitación es de más de 60 minutos por 0,1 % en peso, el tiempo de agitación del magnesio fundido puede alargarse de manera innecesaria. En general, el tiempo de agitación depende del volumen del magnesio fundido y la cantidad introducida de CaO.

Los polvos de óxido de una cantidad requerida se pueden introducir de una vez. Sin embargo, a fin de acelerar la reacción y reducir la posibilidad de aglomeración, resulta preferible que los polvos de óxido se vuelvan a introducir después de que transcurra un tiempo predeterminado desde el primer momento de introducción o los polvos de óxido se agrupen en varios lotes de cantidades adecuadas y los lotes se introduzcan en secuencia.

#### Método de agitación y condiciones

Resulta preferible agitar el magnesio fundido para la reacción eficaz entre el magnesio o la aleación de magnesio y el óxido de calcio en la presente invención. La agitación se puede realizar, en general, mediante la generación de un campo electromagnético usando un dispositivo capaz de aplicar campos electromagnéticos alrededor del horno que contiene el magnesio fundido, permitiendo así la inducción de la convección del magnesio fundido.

Asimismo, se puede realizar una agitación artificial (agitación mecánica) sobre el magnesio fundido desde el exterior. En el caso de la agitación mecánica, la agitación se puede realizar de tal manera que no se aglomeren los polvos de CaO introducidos. El fin último de la agitación en la presente invención es inducir la reacción de reducción entre el magnesio fundido y los polvos añadidos de manera adecuada.

El tiempo de agitación puede variar con la temperatura de un metal fundido y el estado (estado de calentamiento previo o similares) de los polvos añadidos. Preferentemente, la agitación puede continuar realizándose en principio hasta que no se observen los polvos sobre la superficie del magnesio fundido. Puesto que los polvos tienen una densidad relativa inferior a la del magnesio fundido, de tal manera que flotan sobre el magnesio fundido en un estado estable, se puede determinar indirectamente que los polvos y el magnesio fundido reaccionan de manera suficiente cuando no se observan los polvos sobre el magnesio fundido más. En el presente documento, la expresión "reaccionan de manera suficiente" significa que todos los polvos de CaO reaccionan sustancialmente con el magnesio fundido y se evacúan.

Aunque no se observan los polvos de CaO sobre el magnesio fundido, no se pueden excluir las posibilidades de que existan en el magnesio fundido. Por lo tanto, los polvos de CaO que ya no flotan deben observarse durante un tiempo de retención predeterminado después del tiempo de agitación y el tiempo de retención puede ser necesario para completar la reacción de los polvos de CaO que aún no se hicieron reaccionar con el magnesio fundido.

#### Tiempo de agitación

La agitación es eficaz cuando esta se realiza al mismo tiempo que la introducción de los polvos de óxido. Además, la agitación puede comenzar después de que los polvos de óxido reciban calor del magnesio fundido y alcancen una temperatura predeterminada o superior, lo que permite la aceleración de la reacción. La agitación continúa realizándose hasta que no se observan los polvos de óxido añadidos sobre la superficie del magnesio fundido. Después de evacuarse el óxido de calcio por completo a través de la reacción, se finaliza la agitación.

#### Reacción en superficie

En general, cuando se añaden directamente el Ca y el Sr de los metales alcalinotérreos al magnesio fundido, se producen las reacciones, ya que el Ca y el Sr se hunden en el magnesio fundido que tiene baja densidad relativa. Por lo tanto, la aleación se puede completar mediante la retirada simple del magnesio fundido para ayudar a la disolución del Ca.

Por otro lado, cuando se introduce el óxido de calcio en el magnesio fundido, el óxido de calcio no se hunde en el magnesio fundido, sino que flota sobre la superficie del magnesio fundido debido a la diferencia en cuanto a la densidad relativa.

En el caso de la aleación de metal típica, es de norma general que las reacciones se vean forzadas a producirse en un metal fundido mediante la inducción de una reacción activa por convección o agitación del metal fundido y los elementos de metales de aleación. Sin embargo, en la presente invención, cuando la reacción se indujo de manera activa, el óxido introducido en el magnesio fundido apenas reaccionó y se dejó en el material final, por lo que las propiedades físicas se deterioraron o actuaron como la causa de los defectos. Es decir, cuando la reacción se indujo dentro del magnesio fundido en lugar de sobre la superficie del magnesio fundido, hubo relativamente más casos en los que el óxido de calcio permaneció en el magnesio fundido final en lugar de reaccionado sobre la superficie del magnesio fundido.

Por lo tanto, en la presente invención, resulta importante crear un entorno de reacción en el que el óxido reaccione sobre la superficie en lugar de dentro del magnesio fundido. Para este fin, resulta importante no agitar por la fuerza el óxido que flota sobre la superficie del magnesio fundido en el magnesio fundido. Resulta importante extender de manera uniforme el óxido de calcio sobre la superficie del magnesio fundido expuesta al aire. Más preferentemente, resulta importante suministrar el óxido de tal manera que se recubra toda la superficie del magnesio fundido con el óxido.

La reacción se produjo mejor en el caso de la agitación del magnesio fundido y, asimismo, la reacción se produjo mejor cuando la agitación se realizó en una superficie externa (superficie de una parte de capa superior) en lugar de dentro del magnesio fundido. Es decir, el magnesio fundido reaccionó mejor con los polvos de óxido expuestos al aire en la superficie externa (superficie de una parte de capa superior) del mismo. Sin embargo, los resultados no fueron satisfactorios en un estado de vacío o un gas ambiente.

Para lograr una reacción suficiente, resulta necesario inducir la reacción en superficie a través de la agitación de la parte de capa superior. En el presente documento, la expresión "reaccionan de manera suficiente" significa que todos los polvos de aditivo reaccionan sustancialmente con el magnesio fundido y se evacúan. En la presente invención, la agitación que induce la reacción en superficie anterior se indica como agitación en superficie. Es decir, el Ca, que se produce mediante una reacción de reducción (reacción de reducción en superficie) del CaO añadido

sobre la superficie del Mg fundido, actúa como elemento de aleación del Mg o las aleaciones de Mg.

En la Tabla 1, a continuación, después de añadir el 5 % en peso, el 10 % en peso y el 15 % en peso del óxido de calcio que tiene un tamaño de partícula de 70 µm a una aleación de magnesio AM60B fundido, respectivamente, se midieron cantidades residuales del óxido de calcio en la aleación de magnesio de acuerdo con los métodos de agitación.

Los métodos de agitación usados en el presente documento fueron la agitación de la parte de capa superior de la aleación de magnesio fundido, la agitación del interior de la aleación de magnesio fundido y el método restante no fue de agitación. De acuerdo con diversas condiciones de agitación, cuando se comparó el caso de la agitación de únicamente la parte de capa superior con los casos de no agitación y la agitación del interior de la aleación de magnesio fundido, se observó la cantidad residual más pequeña del óxido de calcio en el caso de la agitación de únicamente la parte de capa superior, es decir, las cantidades residuales finales del óxido de calcio fueron del 0,001 % en peso, el 0,002 % en peso y el 0,005 % en peso, ya que el óxido de calcio se añadió al 5 % en peso, al 10 % en peso y al 15 % en peso, respectivamente. Es decir, se puede entender que cuando la parte de capa superior de la aleación de magnesio fundido se agita para permitir que el CaO reaccione en la superficie externa del magnesio fundido, la mayor parte del CaO se descompone en Ca. Es decir, el Ca se añadió a la aleación mediante la inducción de la reacción de reducción a través de la adición adicional de CaO a la aleación AM60B disponible en el mercado.

Tabla 1

		Adición del 5 % en peso de CaO	Adición del 10 % en peso de CaO	Adición del 15 % en peso de CaO
Cantidad residual de CaO en la aleación	Sin agitación*	4,5 % en peso de CaO	8,7 % en peso de CaO	13,5 % en peso de CaO
	Agitación del interior de la aleación de magnesio fundido*	1,2 % en peso de CaO	3,1 % en peso de CaO	5,8 % en peso de CaO
	Agitación de la parte de capa superior de la aleación de magnesio fundido (presente invención)	0,001 % en peso de CaO	0,002 % en peso de CaO	0,005 % en peso de CaO
* no de acuerdo con la invención				

Un componente de oxígeno del óxido de calcio se retira sustancialmente por encima de la superficie de la aleación de magnesio fundido mediante la agitación de la parte de capa superior de la aleación de magnesio fundido. La agitación se realiza en una parte de capa superior cuya profundidad es del 20 % de la profundidad total del magnesio fundido desde la superficie. Si la profundidad es superior al 20 %, raramente se genera la reacción en superficie de acuerdo con un ejemplo preferido de la presente invención. Más preferentemente, la agitación se puede realizar en una parte de capa superior cuya profundidad es del 10 % de la profundidad total del magnesio fundido desde la superficie. El óxido de calcio que flota sustancialmente se induce para que se posicione en una parte de capa superior cuya profundidad es del 10 % de la profundidad real del magnesio fundido, minimizando de este modo la turbulencia del magnesio fundido.

En la Etapa S4 de evacuación del óxido de metal alcalinotérreo, a través de la reacción entre el magnesio fundido y el óxido de calcio añadido, se evacúa por completo el óxido de calcio para que no permanezca en la aleación de magnesio al menos parcial o sustancialmente. Resulta preferible que todo el óxido de calcio introducido en la presente invención se evacúe mediante una reacción suficiente. Sin embargo, aunque algunas partes no se hagan reaccionar y permanezcan en la aleación, también resulta eficaz que estas no afecten en gran medida a las propiedades físicas.

En el presente documento, la evacuación del óxido de calcio incluye la retirada de un componente de oxígeno del óxido de metal alcalinotérreo. El componente de oxígeno se retira en forma de gas de oxígeno (O<sub>2</sub>) o en forma de escoria o lodo a través de la combinación con magnesio o componentes de aleación en el magnesio fundido. El componente de oxígeno se retira sustancialmente de la superficie superior del magnesio fundido mediante la agitación de la parte de capa superior del magnesio fundido.

La Figura 3 es una vista esquemática que muestra de manera ilustrativa la disociación del óxido de calcio a través de la agitación de una parte de capa superior de magnesio fundido de acuerdo con la presente invención.

En la Etapa S5 de dejar que el metal alcalinotérreo reaccione con el magnesio fundido, el calcio producido mediante la evacuación del óxido de calcio se hace reaccionar con la aleación de magnesio fundido para que no permanezca

al menos parcial o sustancialmente en la aleación de magnesio. Esto significa que el calcio producido mediante la evacuación se compone de al menos uno de magnesio, aluminio y otros elementos de aleación (componentes) en la aleación de magnesio y, por tanto, no se deja que permanezca. En este caso, un compuesto se refiere a un compuesto intermetálico obtenido a través del enlazado entre metales.

5 Al final, el óxido de calcio añadido se evacúa mediante la retirada del componente de oxígeno a través de la reacción con la aleación de magnesio, es decir, la aleación de magnesio fundido, y el calcio producido forma un compuesto con al menos uno de magnesio en la aleación de magnesio, aluminio y otros elementos de aleación en la aleación de magnesio fundido. Por lo tanto, el calcio formado no permanecerá al menos parcial o sustancialmente en la aleación de magnesio.

15 En la Etapa S5 de evacuación del óxido de metal alcalinotérreo, se producen muchos destellos de sílex durante la reacción de reducción del óxido de metal alcalinotérreo sobre la superficie del magnesio fundido. Los destellos de sílex se pueden usar como índice para la confirmación de si se ha completado o no la reacción de reducción. En caso de terminar la reacción mediante la colada del magnesio fundido al tiempo que se generan los destellos de sílex, el óxido de metal alcalinotérreo añadido puede que no se evacúe por completo. Es decir, la colada del magnesio fundido se realiza después de que los destellos de sílex, que se pueden usar como índice para la medición indirecta de la reacción de reducción, desaparezcan.

20 Los procesos descritos hasta ahora se ilustran en las Figuras 1 y 2. La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra la disociación de un óxido de calcio que se añade a un magnesio fundido de acuerdo con la presente invención.

25 En la fundición por moldeo de la Etapa S6, la fundición por moldeo se realiza mediante la colocación del magnesio fundido en un molde a temperatura ambiente o en un estado de calentamiento previo. En el presente documento, el molde puede incluir uno cualquiera seleccionado de un molde metálico, un molde de cerámica, un molde de grafito y equivalentes de los mismos. Asimismo, el método de fundición por moldeo puede incluir fundición por moldeo por gravedad, fundición por moldeo continua y métodos equivalentes de los mismos.

30 En la etapa de solidificación, la Etapa S7, el molde se enfría hasta temperatura ambiente y, posteriormente, la aleación de magnesio (por ejemplo, el lingote de aleación de magnesio) se retira del molde.

35 La aleación a base de magnesio formada mediante el método de fabricación descrito anteriormente puede tener una dureza (HRF) de 40 a 80. Sin embargo, el valor de dureza puede cambiar ampliamente en función de los métodos de procesamiento y el tratamiento térmico o similares y, por tanto, la aleación a base de magnesio de acuerdo con la presente invención no se limita a los mismos.

40 En el magnesio fundido puro, el magnesio en el magnesio fundido reacciona con el metal alcalinotérreo para formar de este modo un compuesto de magnesio (metal alcalinotérreo). En la presente invención, cuando el óxido de metal alcalinotérreo es CaO, se forma Mg<sub>2</sub>Ca. El oxígeno que constituye el CaO se retira por descarga del magnesio fundido en forma de gas de oxígeno (O<sub>2</sub>) o se combina con Mg para que sea MgO y, a continuación, se descarga en forma de escoria (véase la Fórmula 1 de reacción a continuación).

45 Fórmula 1 de reacción Mg puro + CaO -> Mg (matriz) + Mg<sub>2</sub>Ca ... [O<sub>2</sub> producido + escoria de MgO producida]

50 En una aleación de magnesio fundido, el magnesio en la aleación de magnesio fundido reacciona con el metal alcalinotérreo para formar de este modo un compuesto de magnesio (metal alcalinotérreo) o un compuesto de aluminio (metal alcalinotérreo). Asimismo, un elemento de aleación reacciona con metal alcalinotérreo para formar un compuesto junto con magnesio o aluminio. En la presente invención, cuando el óxido de metal alcalinotérreo es CaO, se forma Mg<sub>2</sub>Ca, Al<sub>2</sub>Ca o (Mg, Al, otro elemento de aleación)<sub>2</sub>Ca. El oxígeno que constituye el CaO se retira por descarga del magnesio fundido en forma de gas de oxígeno (O<sub>2</sub>), como en el caso del Mg puro, o se combina con Mg para que sea MgO, que se descarga en forma de escoria (véase la Fórmula 2 de reacción a continuación).

55 Fórmula 2 de reacción aleación de Mg + CaO -> aleación de Mg (matriz) + {Mg<sub>2</sub>Ca + Al<sub>2</sub>Ca + (Mg, Al, otro elemento de aleación)<sub>2</sub>Ca} ... [O<sub>2</sub> producido + escoria de MgO producida]

60 Tal como se ha descrito anteriormente, la presente invención hace posible la fabricación de una aleación de magnesio de manera económica en comparación con los métodos de la técnica relacionada de fabricación de una aleación de magnesio.

65 Un metal alcalinotérreo (por ejemplo, Ca) es un elemento de aleación de precio relativamente alto, en comparación con un óxido de metal alcalinotérreo (por ejemplo, CaO) y, por tanto, actúa como factor principal del aumento del precio de las aleaciones de magnesio. Asimismo, la aleación es relativamente fácil mediante la adición de óxido de metal alcalinotérreo al magnesio o la aleación de magnesio en lugar de la adición de metal alcalinotérreo. Por otro lado, se pueden lograr efectos de aleación iguales o mayores que en el caso de la adición directa de metal alcalinotérreo (por ejemplo, Ca) mediante la adición del óxido de metal alcalinotérreo químicamente estable (por

ejemplo, CaO). Es decir, el Ca, que se produce mediante la reacción de reducción del CaO añadido al Mg fundido, actúa como elemento de aleación del Mg o la aleación de Mg.

Asimismo, la disolución del metal alcalinotérreo en la aleación de magnesio se produce en una determinada cantidad cuando el metal alcalinotérreo se introduce directamente en el magnesio o la aleación de magnesio. Por otro lado, en caso de aplicar la tecnología de la presente invención, la disolución está ausente o es extremadamente pequeña durante la adición del óxido de metal alcalinotérreo (CaO) cuando se compara el grado de disolución con el caso de la adición directa del metal alcalinotérreo. Se confirmó que un compuesto intermetálico que incluye una fase de Al<sub>2</sub>Ca se forma mucho más fácil cuando se añade indirectamente Ca a través de CaO, en comparación con el caso de la adición directa de Ca.

Por lo tanto, con el fin de mejorar las propiedades físicas de la aleación de magnesio, se requiere la adición de más de una determinada fracción del metal alcalinotérreo. Por otro lado, en caso de fabricar la aleación de magnesio mediante la adición del óxido de metal alcalinotérreo, se puede observar que las propiedades físicas se mejoran más que en el caso de la adición directa de Ca debido al hecho de que una cantidad considerable de metal alcalinotérreo producido a partir del óxido de metal alcalinotérreo forma compuestos intermetálicos con Mg o Al (por ejemplo, Mg<sub>2</sub>Ca o Al<sub>2</sub>Ca). Se confirmó que el 95 % o más de los compuestos intermetálicos que incluían Al<sub>2</sub>Ca se forma en los límites de grano y el resto de menos del 5 % se forma en los granos.

La Figura 4a es una micrografía de una aleación de magnesio MRI153 disponible en el mercado y la Figura 4b es una micrografía de una aleación Eco-MRI153 fabricada de acuerdo con la presente invención. En el presente documento, la aleación Eco-MRI153 indica una aleación de magnesio en la que se añade CaO en lugar de Ca para la obtención del contenido de Ca equivalente a la aleación de magnesio MRI153 disponible en el mercado y el correspondiente contenido de Ca se alea hasta dar la aleación de magnesio usando la reacción de reducción. El significado de 'adición de CaO' en la presente invención implica que el proceso de reacción de reducción se realice después de la adición del CaO.

En cuanto a una realización de una aleación a base de magnesio para alta temperatura, el contenido de Ca final se formó hasta el 0,98 % en peso usando la reacción de reducción mediante la adición del CaO al magnesio o la aleación de magnesio fundido. A continuación, se fabricó una aleación que tenía una composición equivalente a la aleación de magnesio MRI153 disponible en el mercado mediante el ajuste de otras composiciones de aleación que incluían el 7,95 % en peso de aluminio (Al), el 0,20 % en peso de manganeso (Mn), el 0,27 % en peso de estroncio (Sr), menos del 0,01 % en peso de zinc (Zn) y menos del 0,01 % en peso de estaño (Sn).

En el presente documento, la composición de la aleación de magnesio MRI153 disponible en el mercado incluye el 7,95 % en peso de Al, el 0,98 % en peso de Ca, el 0,20 % en peso de Mn, el 0,27 % en peso de Sr, menos del 0,01 % en peso de Zn y menos del 0,01 % en peso de Sn. Se fabricó un ejemplo comparativo que tenía la composición de aleación MRI153 mediante la adición directa de Ca.

En la comparación de las Figuras 4a y 4b, se puede observar que la aleación de magnesio MRI153 (Eco-MRI153) fabricada mediante la adición de CaO tiene una microestructura más fina que la aleación de magnesio MRI153 disponible en el mercado fabricada a través de la adición directa de Ca y, asimismo, casi no existen defectos de la fundición por moldeo.

En cuanto a otra realización, el contenido de Ca final se forma hasta el 2,25 % en peso usando la reacción de reducción mediante la adición del CaO al magnesio o la aleación de magnesio fundido. Se fabricó una aleación (Eco-MRI230) que tenía una composición equivalente a la aleación de magnesio MRI230 disponible en el mercado mediante el ajuste de otras composiciones de aleación que incluían el 6,45 % en peso de Al, el 0,27 % en peso de Mn, el 0,25 % en peso de Sr, menos del 0,01 % en peso de Zn y menos del 0,84 % en peso de Sn.

En el presente documento, la composición de la aleación de magnesio MRI230 disponible en el mercado incluye el 6,45 % en peso de Al, el 2,25 % en peso de Ca, el 0,27 % en peso de Mn, el 0,25 % en peso de Sr, menos del 0,01 % en peso de Zn, menos del 0,84 % en peso de Sn y un resto que es Mg. Se fabricó un ejemplo comparativo que tenía la composición de aleación MRI230 mediante la adición directa de Ca.

En las dos aleaciones MRI230 (la Eco-MRI230 y la MRI230 comercial), también se puede entender que la Eco-MRI230 tiene una estructura más fina que la aleación de magnesio MRI230 disponible en el mercado y que casi no existen defectos de la fundición por moldeo como en la realización anterior.

La composición final de la aleación de Mg en la presente invención se puede ajustar dentro del intervalo que incluye límites superiores e inferiores de los respectivos elementos de aleación de las aleaciones de magnesio MRI153 y MRI230 disponibles en el mercado. Por ejemplo, en el caso del Al, resulta posible una realización en el intervalo del 6,0 al 8,0 % en peso, incluyendo los límites inferiores y superiores del 6,45 % en peso y el 7,95 % en peso, respectivamente.

Es decir, resulta posible una realización en los intervalos que incluyen del 6,0 al 8,0 % en peso de Al, del 0,8 al

2,4 % en peso de Ca, del 0,1 al 0,3 % en peso de Mn, del 0,2 al 0,3 % en peso de Sr, menos del 0,04 % en peso de Zn y menos del 0,9 % en peso de Sn. En cuanto a la realización, se ajusta una cantidad añadida de CaO en la presente invención, de tal manera que el Ca reducido se pueda incluir en los intervalos del 0,8 % en peso al 2,4 % en peso de la aleación de Mg final. Es decir, la cantidad añadida de CaO se puede ajustar a entre el 1,12 y el 3,36 % en peso, que es 1,4 veces la cantidad de Ca.

La cantidad total de CaO se añadirá 1,4 veces el peso de una composición diana de Ca final en el supuesto de que se reduzca todo el CaO hasta dar Ca. En el presente documento, para la aleación de la cantidad diana de Ca usando el CaO, la cantidad añadida de CaO en la aleación de magnesio fundido es de 1,4 veces a 1,7 veces el peso de la composición diana de Ca final. Teniendo en consideración la cantidad que puede no reaccionar con la aleación de magnesio fundido y la mezcla con escoria sobre la superficie de la aleación de magnesio fundido, se puede añadir la cantidad de CaO de 1,4 veces a 1,7 veces el peso de la composición diana de Ca final.

Las Figuras 5a a 5d muestran el análisis composicional de micrografías de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de la aleación de magnesio fabricada mediante la adición del 1,8 % en peso de CaO a una aleación de magnesio AZ61 mediante el método de fabricación de la aleación de magnesio de acuerdo con la presente invención. Las Figuras 5a, 5b y 5c muestran que se detectan componentes de magnesio, aluminio y calcio, respectivamente. Tal como se muestra en las micrografías, se puede entender que se detectan el aluminio y el calcio en la misma fase. Esto implica que el Ca se disocia del CaO añadido en el magnesio fundido y se combine con aluminio en el magnesio fundido para formar un compuesto.

La Tabla 2 siguiente presenta datos cuantitativos de la composición de la fase anterior. El compuesto se formó con Al y Ca y, a partir de un análisis composicional cuantitativo de la fase, se puede entender que se formó una fase de Al<sub>2</sub>Ca. Las propiedades a alta temperatura de la aleación de magnesio se mejoran mediante el fortalecimiento de los límites de grano debido a la formación de la fase de Al<sub>2</sub>Ca y la supresión de la formación de una fase de β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> térmicamente inestable. El motivo se considera debido a las fases de Al<sub>2</sub>Ca, que se distribuyen y se forman de manera uniforme debido a la adición de CaO, u otras fases formadas (por ejemplo, Mg<sub>2</sub>Ca y (Mg, Al, otro elemento de aleación)<sub>2</sub>Ca).

30

Tabla 2

	% en peso	al %
Al	68,73	76,55
Ca	31,27	23,45
Total	100	100

La Figura 6 es un gráfico que muestra el límite elástico (TYS en inglés) cuando se añade óxido de calcio en una aleación de magnesio. En las condiciones experimentales en este momento, se realizaron ensayos de tracción sobre muestras para ensayo de tracción a una velocidad de 1 mm/min después de mantenerse durante 30 minutos a 150 °C.

En una realización a modo de ejemplo, se realizaron los experimentos mediante la adición del 0,5 % en peso al 3,8 % en peso de CaO a una aleación de magnesio M60B. En cuanto a los experimentos, se añadió Ca a la aleación mediante la inducción de la reacción de reducción causada por la adición adicional del CaO a la aleación AM60B comercial.

El límite elástico estaba en el intervalo de 140 MPa a 145 MPa cuando se añadió el 0,9 % en peso del óxido de calcio a la aleación de magnesio y el límite elástico fue de 150 MPa cuando se añadió el 1,4 % en peso del óxido de calcio a la aleación de magnesio. Cuando se añadió el 3,5 % en peso de óxido de calcio a la aleación de magnesio, el límite elástico también fue de 150 MPa.

El límite elástico de acuerdo con la cantidad añadida (% en peso) de CaO se presenta en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Aleación	Cantidad añadida de CaO	Límite elástico [MPa]
Aleación de magnesio (AM60B)	0,5 al 0,9 % en peso	141 a 143
	1,0 a 1,4 % en peso	146 a 151
	1,5 al 1,9 % en peso	147 a 152
	2,0 al 2,5 % en peso	150 a 155
	2,6 al 3,2 % en peso	150
	3,3 al 3,8 % en peso	150 a 152

50

En la Tabla 3, el límite elástico, que es capaz de usarse a una temperatura alta de 90 °C, se obtiene a entre el 0,5 y el 0,9 % en peso del CaO y una característica a alta temperatura, que es adecuada para una temperatura de 150 °C

## ES 2 716 236 T3

o más, se obtiene a más del contenido anterior del CaO. Es decir, se puede entender que el límite elástico es relativamente mejor a alta temperatura cuando se añade del 1,0 al 3,5 % en peso del óxido de calcio a la aleación de magnesio.

- 5 La Figura 7 es un gráfico que muestra la resistencia a la tracción (UTS en inglés) cuando se añade el óxido de calcio en la aleación de magnesio. En las condiciones experimentales en este momento, se realizan ensayos de tracción sobre muestras para ensayo de tracción a una velocidad de 1 mm/min después de mantenerse durante 30 minutos a 150 °C.
- 10 En una realización a modo de ejemplo, se realizaron los experimentos mediante la adición del CaO en el intervalo del 0,5 % en peso al 3,8 % en peso a una aleación de magnesio AM60B. En cuanto a los experimentos, se añadió Ca a la aleación mediante la inducción de la reacción de reducción causada por la adición adicional del CaO a la aleación AM60B comercial.
- 15 La resistencia a la tracción fue de 225 MPa cuando se añadió el 0,9 % en peso del óxido de calcio a la aleación de magnesio y la resistencia a la tracción fue de 239 MPa cuando se añadió el 1,4 % en peso del óxido de calcio a la aleación de magnesio. Cuando se añadió el 3,5 % en peso del óxido de calcio a la aleación de magnesio, la resistencia a la tracción fue de 232 MPa.
- 20 La resistencia a la tracción de acuerdo con la cantidad añadida (% en peso) de CaO se presenta en la Tabla 4 a continuación.

**Tabla 4**

Aleación	Cantidad añadida de CaO	Resistencia a la tracción [MPa]
Aleación de magnesio (AM60B)	0,5 al 0,9 % en peso	222 a 224
	1,0 a 1,4 % en peso	225 a 230
	1,5 al 1,9 % en peso	232 a 238
	2,0 al 2,5 % en peso	234 a 239
	2,6 al 3,2 % en peso	232
	3,3 al 3,8 % en peso	230 a 232

- 25 En la Tabla 4, la resistencia a la tracción, que es capaz de usarse a una temperatura alta de 90 °C, se obtiene a entre el 0,5 y el 0,9 % en peso del CaO y una característica a alta temperatura, que es adecuada para una temperatura de 150 °C o más, se obtiene a más del contenido anterior del CaO. Es decir, se puede entender que las resistencias a la tracción son relativamente mejores a alta temperatura cuando se añade del 1,0 al 3,5 % en peso del óxido de calcio a la aleación de magnesio.
- 30 La Figura 8 es un gráfico que muestra el alargamiento cuando se añade el óxido de calcio en la aleación de magnesio. En las condiciones experimentales en este momento, se realizaron ensayos de tracción sobre muestras para ensayo de tracción a una velocidad de 1 mm/min después de mantenerse durante 30 minutos a 150 °C.
- 35 En una realización a modo de ejemplo, se realizaron los experimentos mediante la adición del CaO en el intervalo del 0,5 % en peso al 3,8 % en peso a una aleación de magnesio AM60B. En cuanto a los experimentos, se añadió Ca a la aleación mediante la inducción de la reacción de reducción causada por la adición adicional del CaO a la aleación AM60B comercial.
- 40 Tal como se muestra en la Figura 8, el alargamiento obtenido estaba en el intervalo del 13 % a 14 % cuando se añadió el 0,9 % en peso del óxido de calcio a la aleación de magnesio y el alargamiento obtenido estaba en el intervalo del 14 % al 15 % cuando se añadió el 1,4 % en peso del óxido de calcio a la aleación de magnesio. Cuando se añadió el 3,5 % en peso del óxido de calcio a la aleación de magnesio, el alargamiento fue del 14 %.
- 45 El alargamiento en función del % en peso de CaO se presenta en la Tabla 5 siguiente.

**Tabla 5**

Aleación	Cantidad añadida de CaO	Alargamiento [%]
Aleación de magnesio (AM60B)	0,5 al 0,9 % en peso	13 a 14
	1,0 a 1,4 % en peso	14 a 15
	1,5 al 1,9 % en peso	15
	2,0 al 2,5 % en peso	14 a 15
	2,6 al 3,2 % en peso	15

	3,3 al 3,8 % en peso	14 a 15
--	----------------------	---------

La Figura 9 es un gráfico que compara las propiedades mecánicas a temperatura ambiente entre las aleaciones de Mg que tienen composiciones de la Eco-MRI153 y la Eco-MRI230 fabricadas usando CaO y las aleaciones de Mg que tienen composiciones de la MRI153 y la MRI230 fabricadas usando Ca.

5 Tal como se muestra en la Figura 9, se halló que la aleación a base de magnesio para alta temperatura (la Eco-MRI153 y la Eco-MRI230) de acuerdo con la presente invención presenta un límite elástico (YS), una resistencia a la tracción (UTS) y un alargamiento superiores a la MRI153 y la MRI230 incluso a temperatura ambiente. Es decir, la Eco-MRI153 y la Eco-MRI230 tienen mejores propiedades mecánicas a temperatura ambiente que la MRI153 y la MRI230 fabricadas usando Ca.

10 La Figura 10 es un gráfico que compara las propiedades mecánicas a alta temperatura de las aleaciones de Mg entre la aleación MRI153 fabricada usando CaO y la aleación MRI153 usando Ca.

15 Tal como se muestra en la Figura 10, se halló que la aleación a base de magnesio (la Eco-MRI153) de acuerdo con la presente invención presenta un límite elástico y una resistencia a la tracción superiores a la MRI153 incluso a alta temperatura (150 °C). En el caso del alargamiento a alta temperatura, la Eco-MRI153 de la presente invención fue menor que la MRI153. Se puede entender que los cambios en el alargamiento son pequeños a alta temperatura, de tal manera que la aleación a base de magnesio de acuerdo con la presente invención tiene propiedades mecánicas estables incluso para los cambios de temperatura. Es decir, la aleación a base de magnesio fabricada usando el CaO de acuerdo con la presente invención tiene un buen alargamiento, así como un límite elástico y una resistencia a la tracción buenos incluso a alta temperatura.

20 La Figura 11 es un gráfico que compara el límite elástico a temperatura ambiente y alta entre una aleación de magnesio Eco-MRI153, en la que se ajusta indirectamente una composición de Ca mediante la adición de CaO, y una aleación de magnesio MRI153, en la que se ajusta una composición mediante la adición directa de Ca. Se puede entender que, en el caso de la Eco-MRI153, el límite elástico a alta temperatura se aumenta un 8 %, en comparación con la MRI153.

30 La Figura 12 es un gráfico que compara la resistencia a la tracción a temperatura ambiente y alta entre una aleación de magnesio Eco-MRI153, en la que se ajusta indirectamente una composición de Ca mediante la adición de CaO, y una aleación de magnesio MRI153, en la que se ajusta una composición mediante la adición de Ca. Se puede entender que la Eco-MRI153 fabricada mediante la adición del CaO tiene un límite elástico y una resistencia a la tracción superiores a temperatura ambiente y alta (150 °C) a la MRI153 que tiene la misma composición fabricada mediante la adición directa del Ca. Se puede entender que, en el caso de la Eco-MRI153, la resistencia a la tracción a alta temperatura se aumenta un 8 %, en comparación con la MRI153. En particular, en el caso de la resistencia a la tracción a alta temperatura en la Figura 11, se puede confirmar una mejora notable en la Eco-MRI153 que ajusta la composición con el CaO de acuerdo con la presente invención.

40 La Figura 13 es un gráfico que compara el alargamiento a temperatura ambiente y alta entre una aleación de magnesio Eco-MRI153, en la que se ajusta indirectamente una composición de Ca mediante la adición de CaO, y una aleación de magnesio MRI153, en la que se ajusta una composición mediante la adición de Ca.

45 En el caso del alargamiento a temperatura ambiente, el alargamiento de la Eco-MRI153 fabricada mediante la adición del CaO fue superior al de la MRI153 que tenía la misma composición fabricada mediante la adición directa del Ca. Por otro lado, a alta temperatura, el alargamiento de la Eco-MRI153 fabricada mediante la adición del CaO fue inferior al del caso de la adición directa del Ca. Se puede entender que, en el caso de la Eco-MRI153, el alargamiento a alta temperatura se disminuye un 42 %, en comparación con la MRI153.

50 En particular, el alargamiento a alta temperatura a 150 °C fue notablemente bajo en la Eco-MRI153 que ajusta la composición mediante la adición de CaO. Es decir, los cambios en cuanto al alargamiento en función de la temperatura fueron menores en la Eco-MRI153 fabricada mediante la adición del CaO que en la MRI153 fabricada mediante la adición directa del Ca.

55 La Figura 14 es un gráfico que compara la deformación por termofluencia (200 h, 50 MPa y 150 °C) entre una aleación de magnesio Eco-MRI153, en la que se ajusta indirectamente una composición mediante la adición de CaO de acuerdo con la presente invención, y una aleación de magnesio MRI153, en la que se ajusta una composición mediante la adición de Ca de acuerdo con un ejemplo comparativo.

60 La resistencia a la termofluencia fue mejor en la aleación Eco-MRI153 fabricada mediante la adición del CaO que en la aleación MRI153 comercial fabricada mediante la adición del Ca. Es decir, la deformación por termofluencia (alargamiento) fue menor en la aleación Eco-MRI153.

La Figura 15 es un gráfico que compara la deformación por termofluencia (200 h, 70 MPa y 175 °C) entre una aleación MRI153 (Eco-MRI153), en la que se ajusta una composición mediante la adición de CaO de acuerdo con la

presente invención, y una aleación de magnesio MRI153, en la que se ajusta una composición mediante la adición de Ca de acuerdo con un ejemplo comparativo.

5 La resistencia a la termofluencia a alta temperatura fue mejor en la aleación Eco-MRI230 fabricada mediante la adición del CaO que en la aleación MRI230 comercial fabricada mediante la adición del Ca. Es decir, la deformación por termofluencia fue menor en la aleación Eco-MRI230.

10 Tal como se ha descrito anteriormente, cuando se añade CaO a la aleación de magnesio comercial en la presente invención, como consecuencia, resulta posible alear el Ca indirectamente. Por lo tanto, los resultados muestran que se mejoran las propiedades físicas a alta temperatura de la aleación de magnesio. La microestructura de la aleación de magnesio fabricada mediante la adición de CaO se vuelve más fina y se forman de manera uniforme las fases de  $Mg_2Ca$ ,  $Al_2Ca$  o  $(Mg, Al)_2Ca$ . Se suprime la formación de una fase de  $\beta-Mg_{17}Al_{12}$  térmicamente inestable y se reducen, de manera notable, los defectos de la fundición por moldeo. Como resultado, se aumentan el límite elástico y la resistencia a la tracción de la aleación de magnesio a alta temperatura. En el caso del alargamiento, se suprime un aumento rápido en cuanto al alargamiento a alta temperatura a diferencia de las aleaciones de magnesio típicas. Es decir, se disminuyen el alargamiento y la deformación por termofluencia a alta temperatura y, por lo tanto, se aumenta la resistencia a la termofluencia a alta temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de una aleación a base de magnesio para alta temperatura, comprendiendo el método:
- 5
- fundir magnesio (Mg) o una aleación de magnesio en una fase líquida;
  - añadir del 0,5 % al 4,0 % en peso de óxido de calcio (CaO) sobre la superficie de una masa fundida en la que se funden el magnesio o la aleación de magnesio;
  - evacuar el CaO agitando la superficie para permitir que el CaO no permanezca en el magnesio o la aleación de magnesio a través de una reacción de reducción en superficie entre la masa fundida y el CaO; y
  - formar un compuesto mediante la reacción de al menos una parte del calcio (Ca) producido mediante la reacción de reducción en superficie en el magnesio o la aleación de magnesio, en donde la agitación en superficie se lleva a cabo durante entre 1 segundo y 60 minutos por el 0,1 % en peso de óxido de calcio añadido, en donde la agitación en superficie se realiza en la parte de capa superior, cuya profundidad es de aproximadamente el 20 % de la profundidad total de la masa fundida desde la superficie de la misma.
- 10
- 15
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende añadir el CaO 1,4 veces el peso de una composición diana de Ca final sobre la superficie de la masa fundida en la que se funden el magnesio o la aleación de magnesio.
- 20
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que se añade el CaO en el intervalo del 1,0 al 3,5 % en peso.
- 25
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se produce el Ca en el intervalo del 0,8 al 2,4 % en peso.
- 30
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una composición final de la aleación de Mg comprende del 6,0 al 8,0 % en peso de aluminio (Al), del 0,8 al 2,4 % en peso de calcio (Ca), del 0,1 al 0,3 % en peso de manganeso (Mn), del 0,2 al 0,3 % en peso de estroncio (Sr), menos del 0,04 % en peso de zinc (Zn), menos del 0,9 % en peso de estaño (Sn), y un resto que es Mg.
- 35
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto formado comprende al menos uno de  $Mg_2Ca$ ,  $Al_2Ca$  y  $(Mg, Al)_2Ca$ .

Figura 1

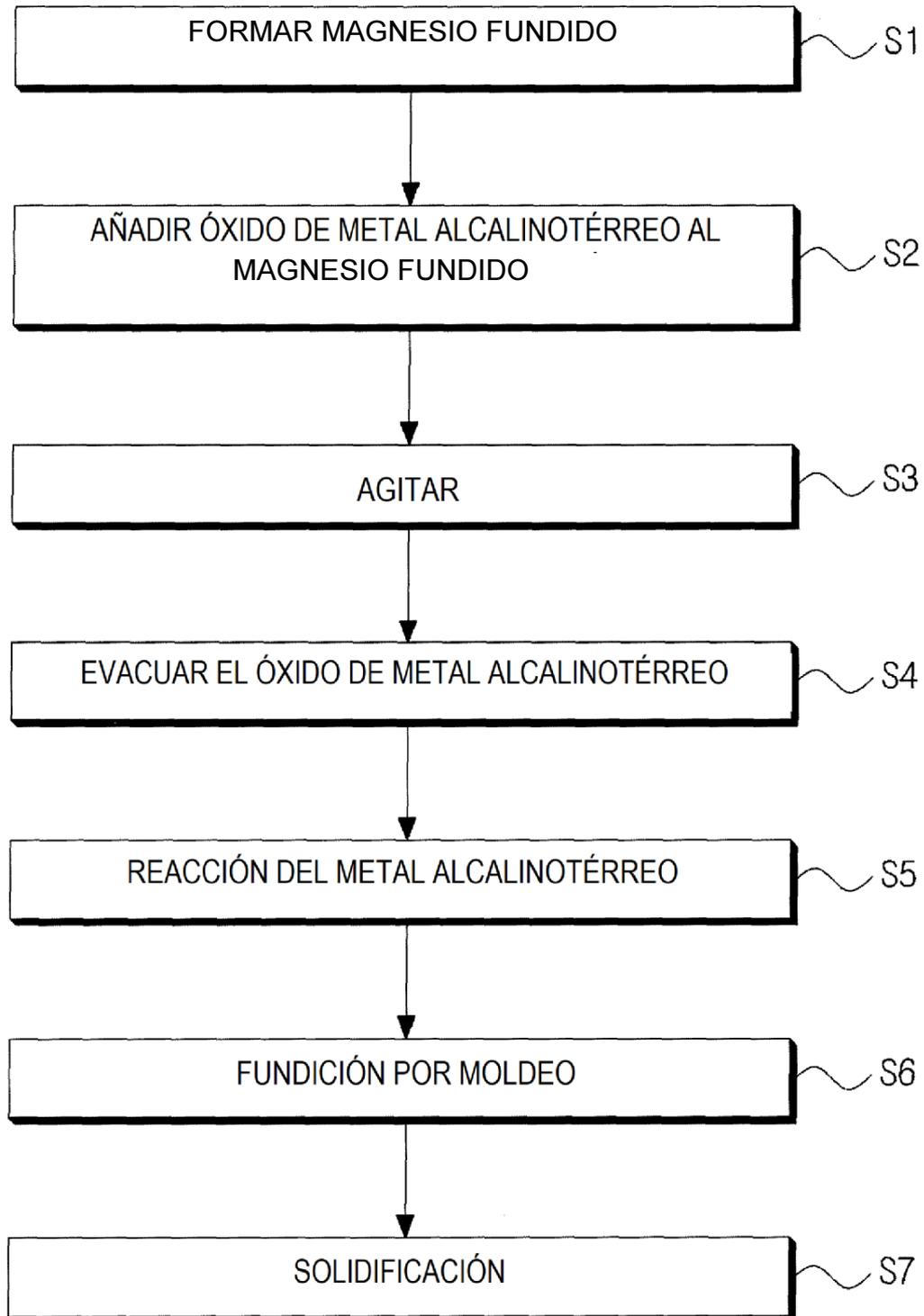


Figura 2

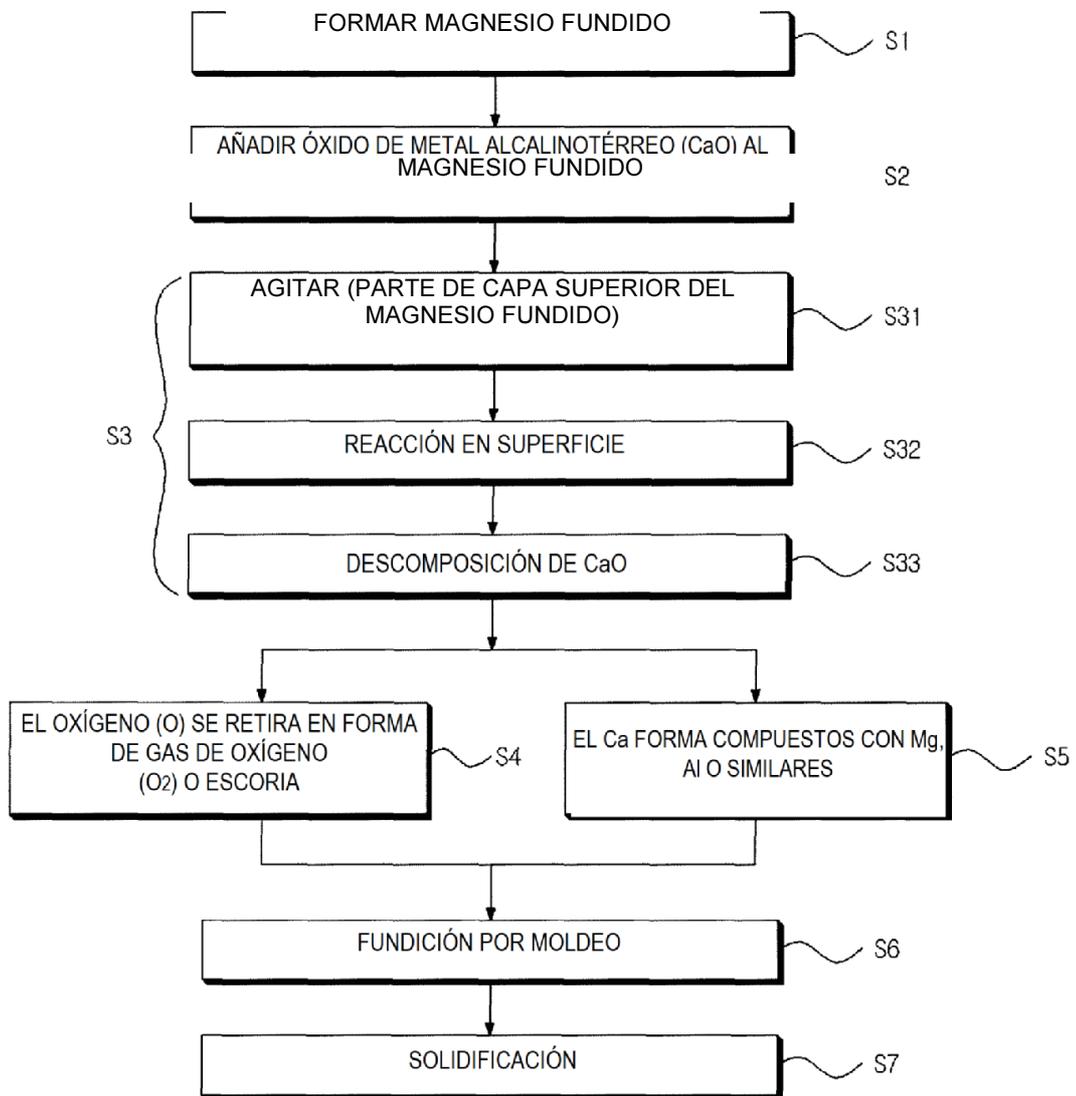


Figura 3

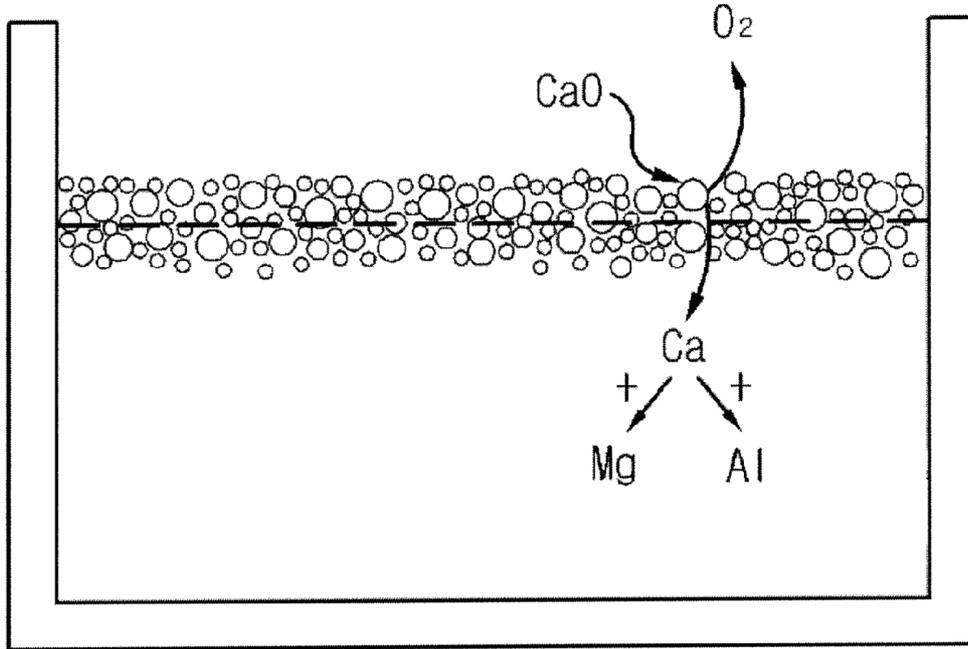


Figura 4a

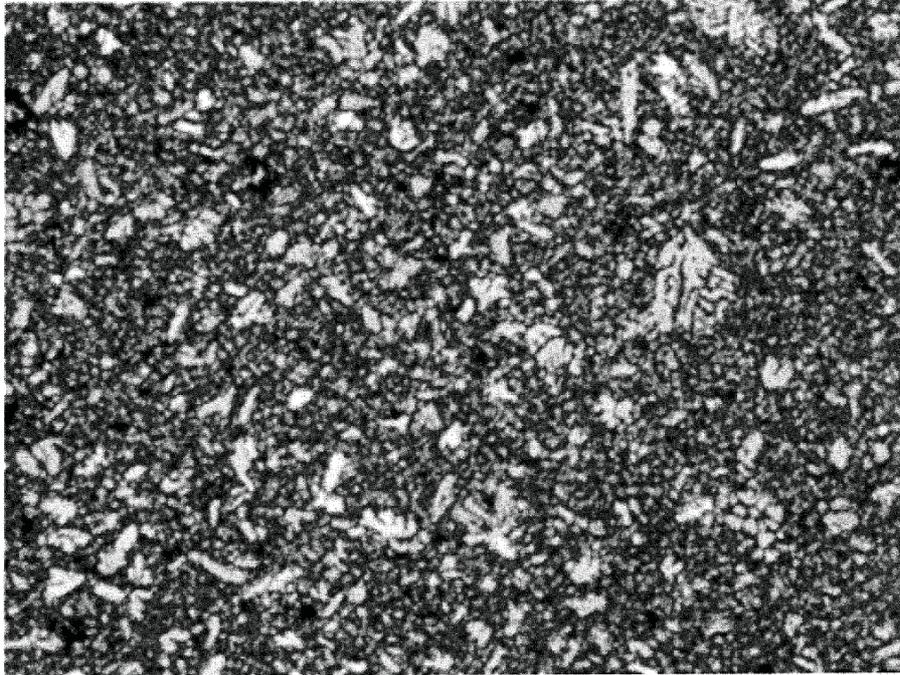


Figura 4b

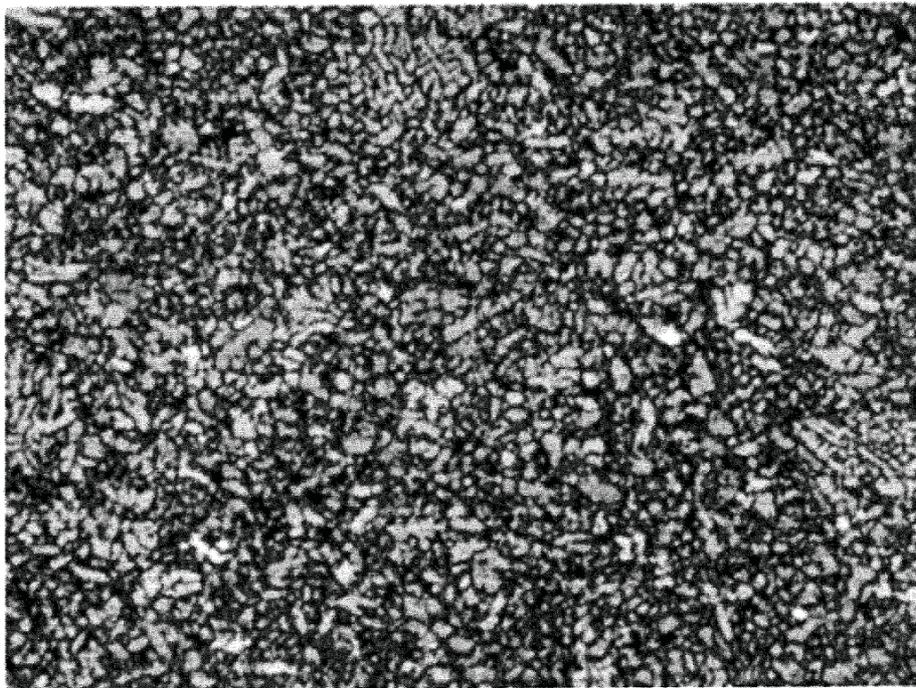
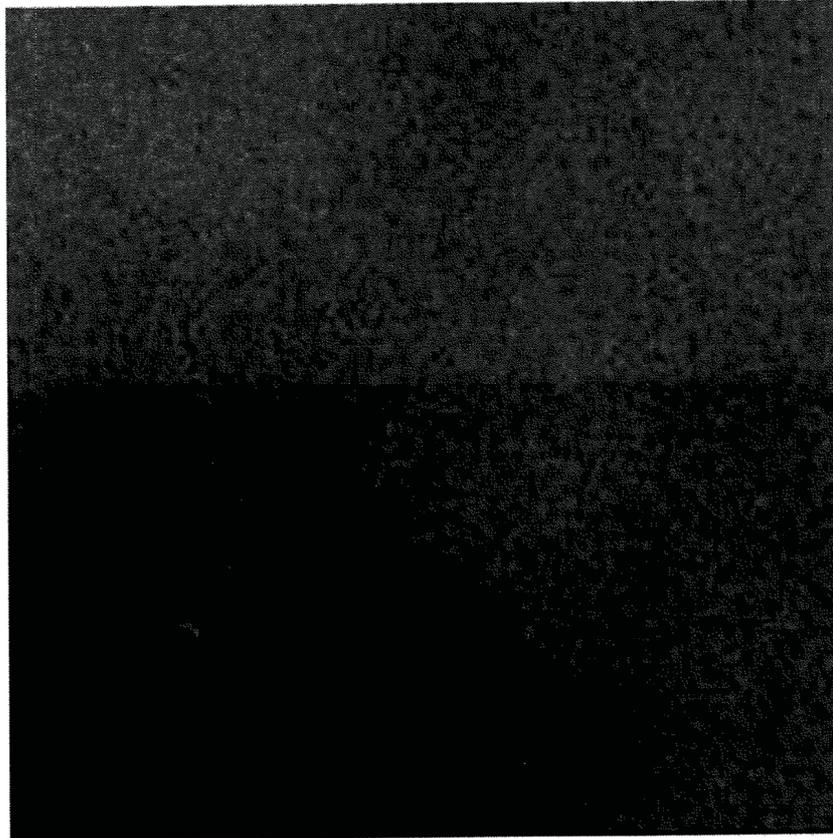


Figura 5a

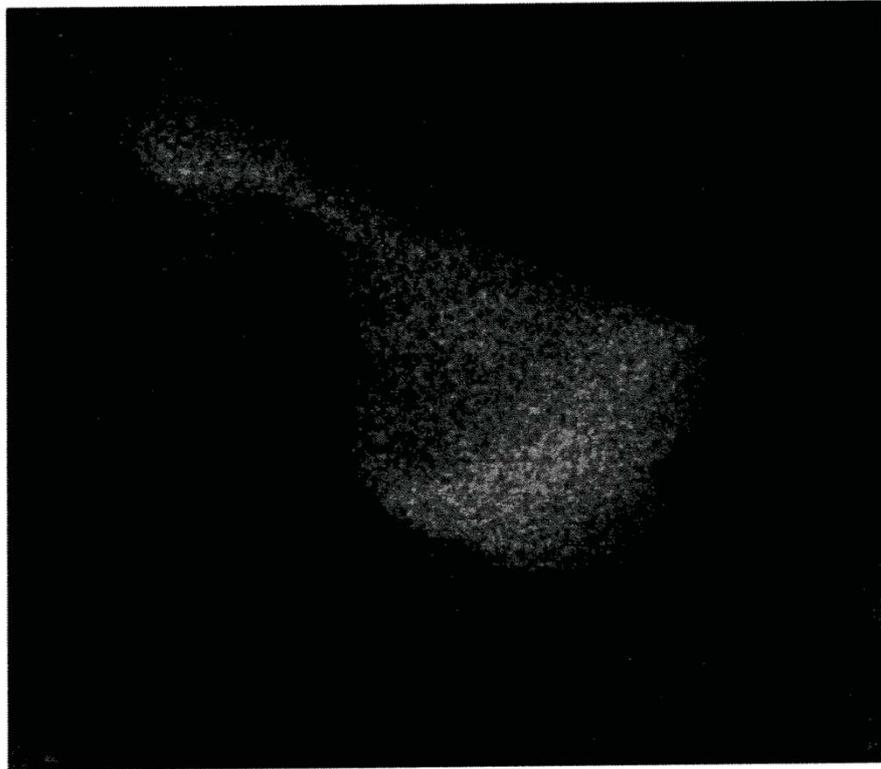


Figura 5b



Mg Ka1\_2

Figura 5c



Al Ka1

Figura 5d



Ca Ka1

Figura 6

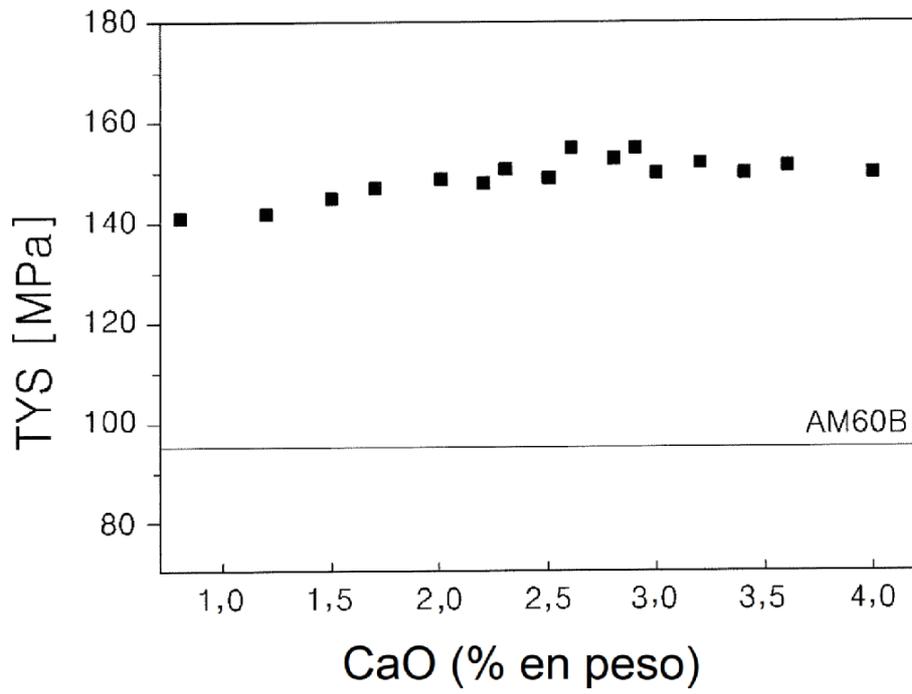


Figura 7

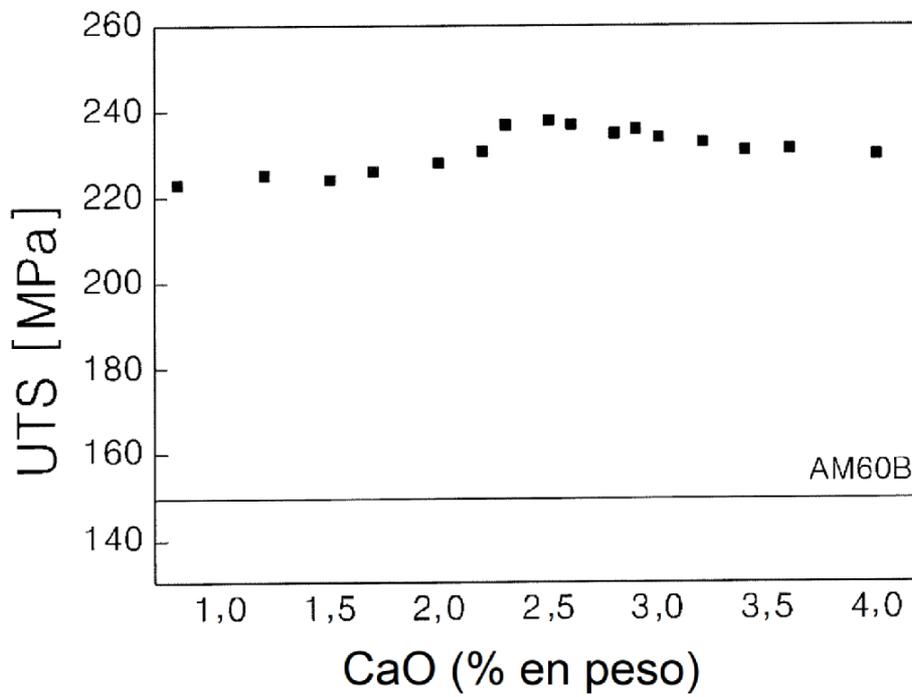


Figura 8

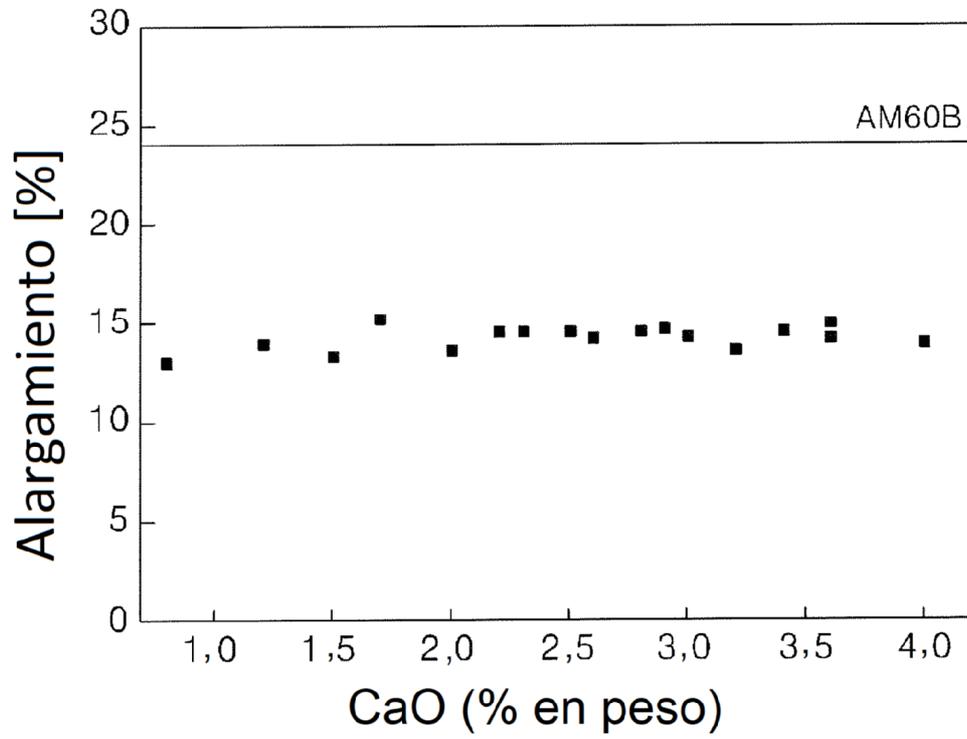


Figura 9

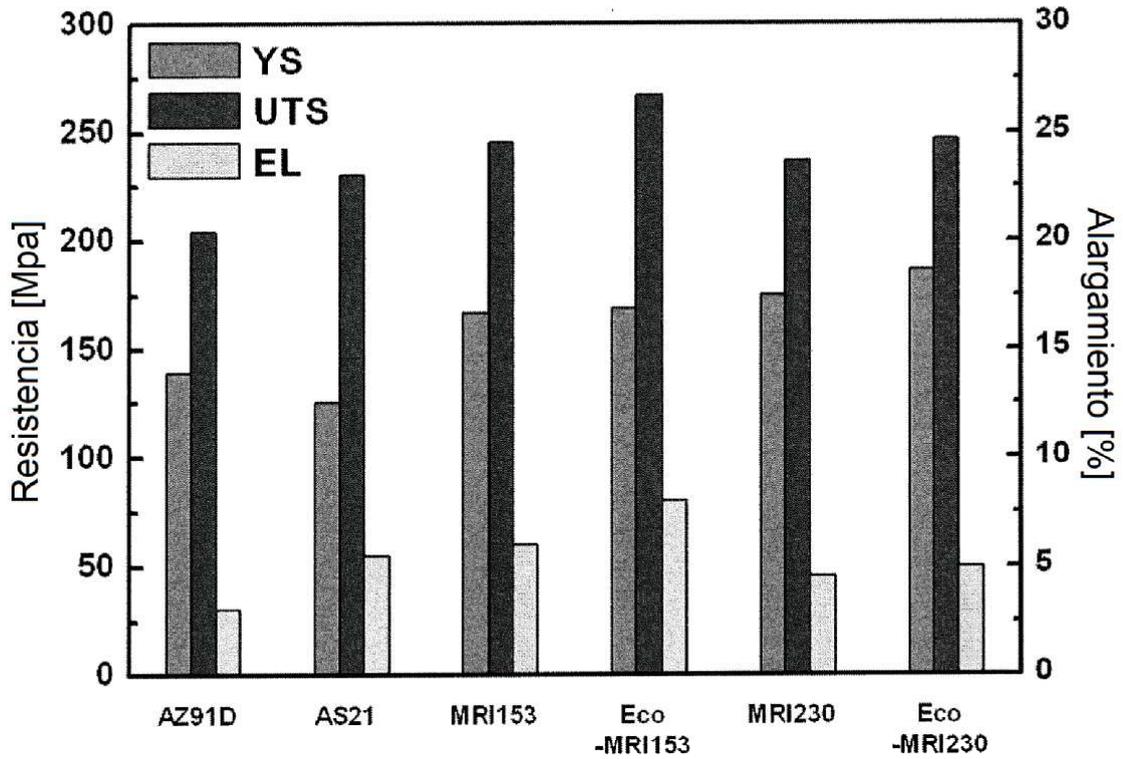


Figura 10

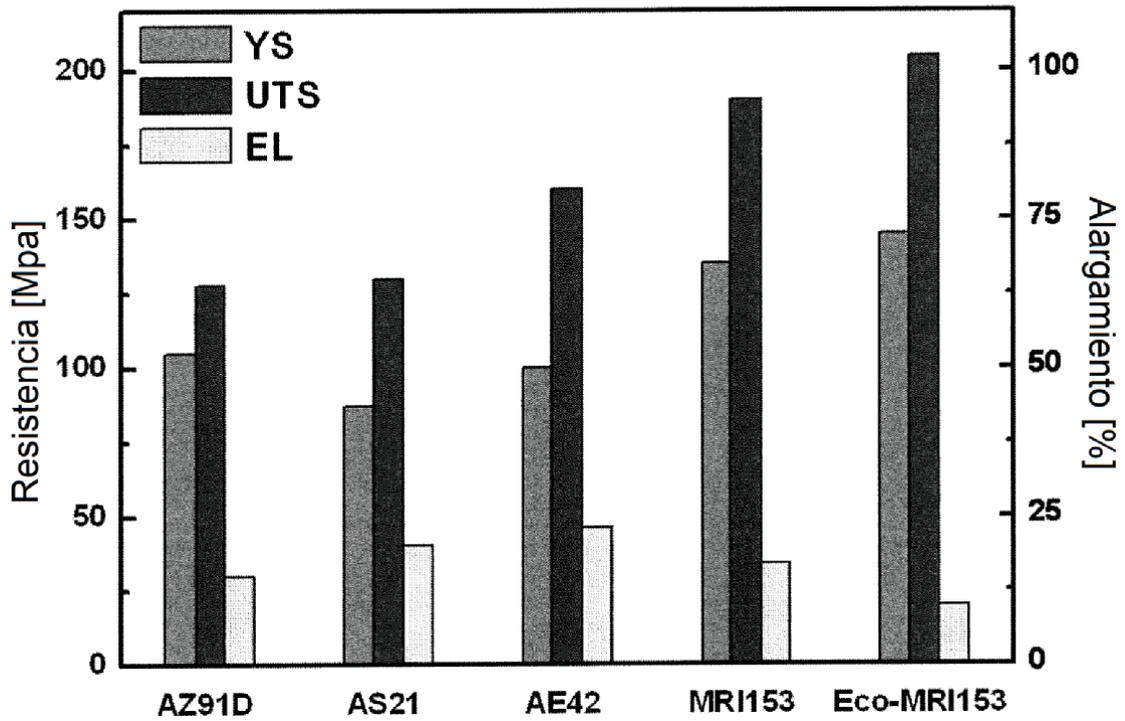


Figura 11

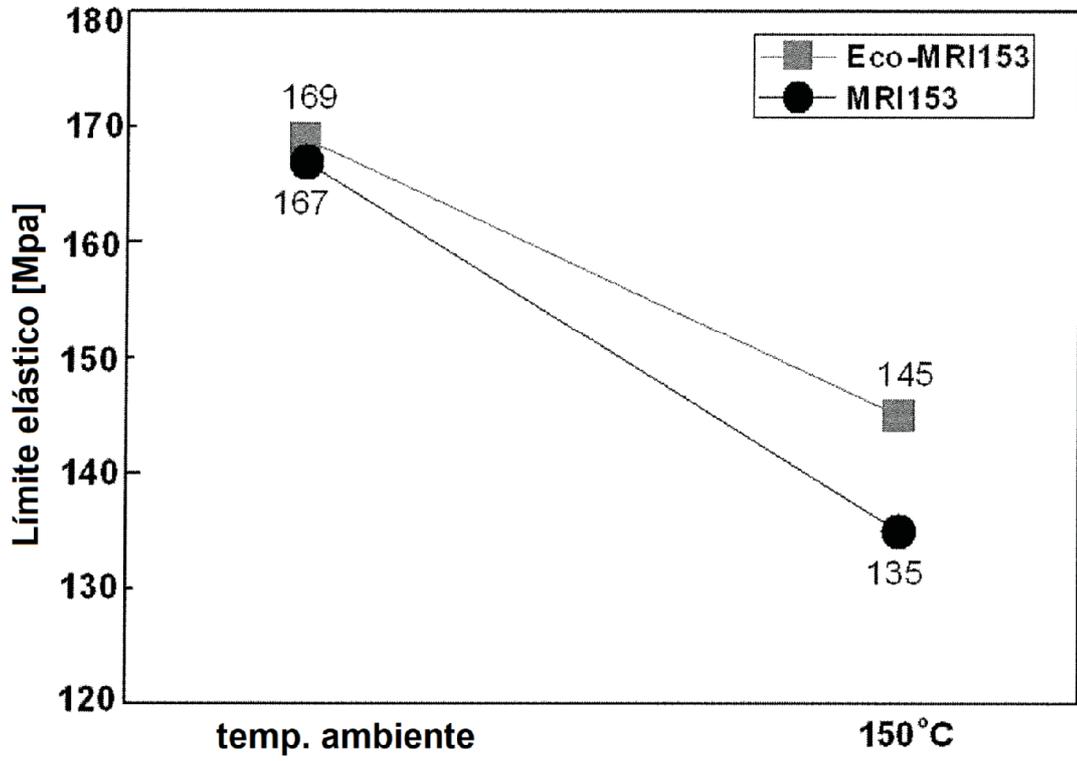


Figura 12

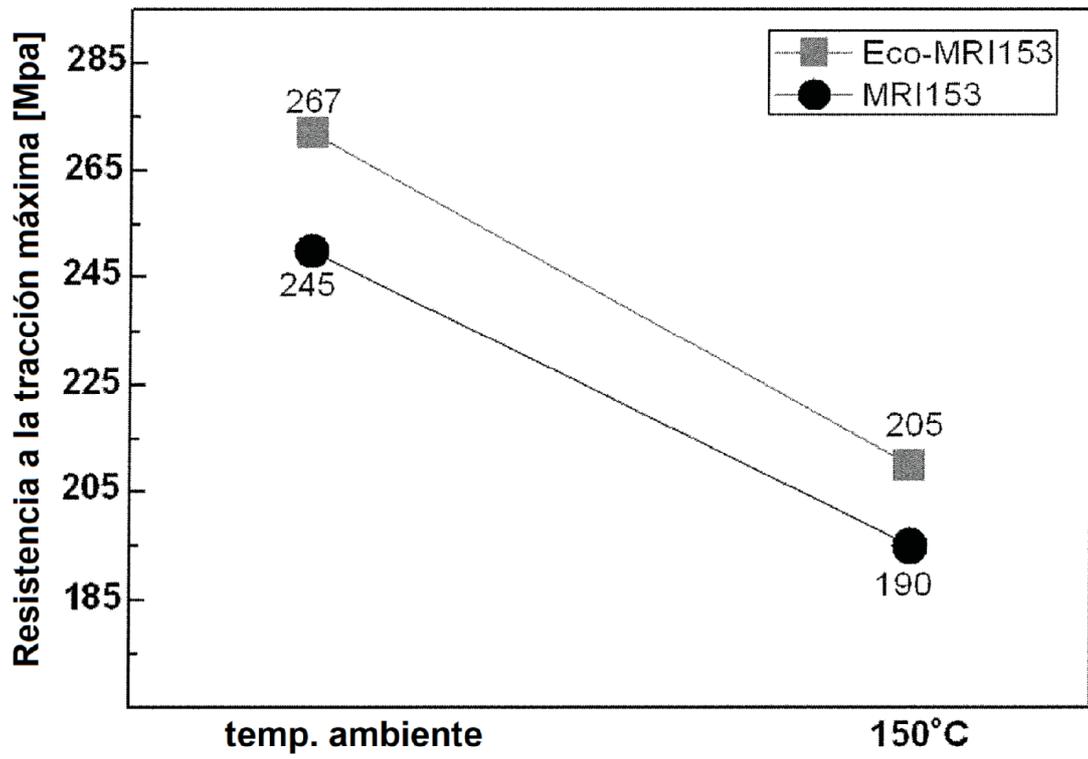


Figura 13

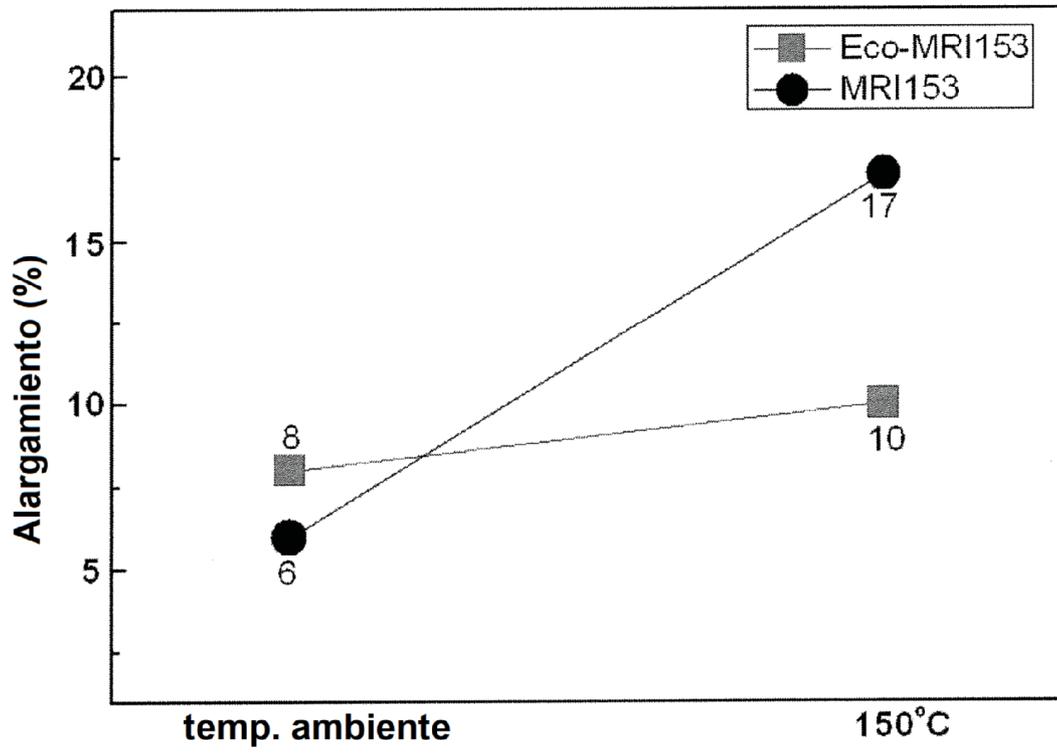


Figura 14

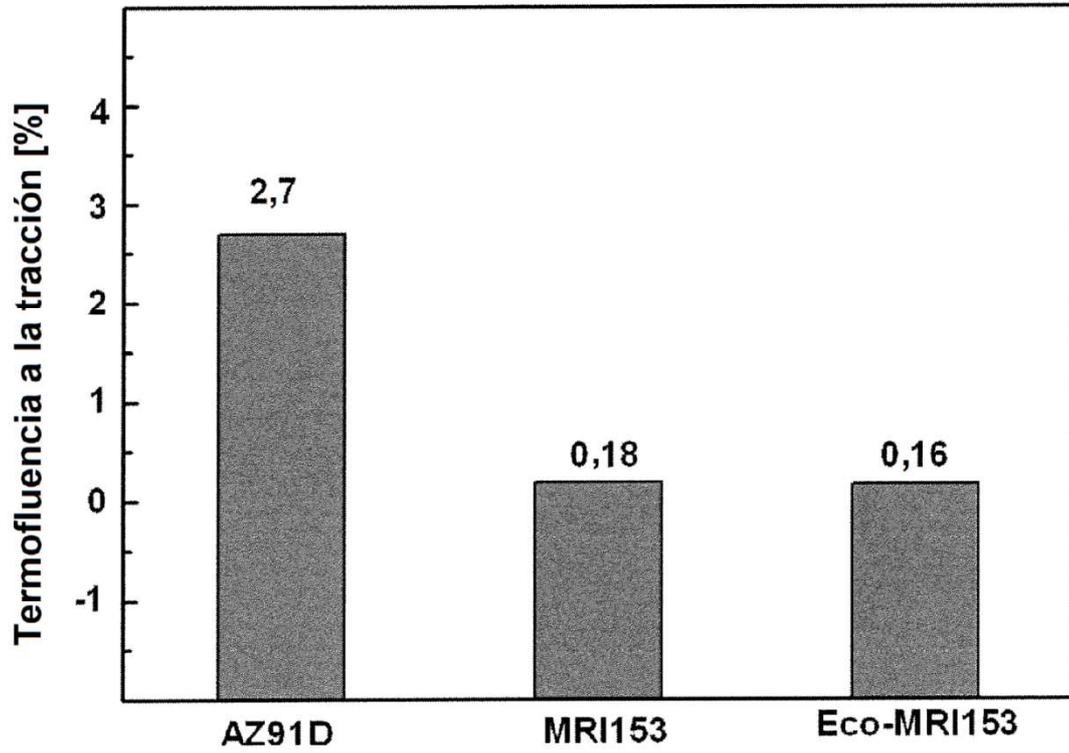


Figura 15

