

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 468.342	10 AI
	21 FECHA DE PRESENTACION 30-3-1978	

6 NOV. 1978

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

90 PRIORIDADES:	92 FECHA	93 PAIS
51 NUMERO 783.301	31-3-1977	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C22C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "UN METODO DE PREPARAR UN PRODUCTO DE ALEACION DE ALUMINIO SUPERPLASTICO"
--

71 SOLICITANTE (S) ALCAN RESEARCH AND DEVELOPMENT LIMITED (AJH/146. Spain)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1, Place Ville Marie, Montreal, Quebec, Canadá

72 INVENTOR (ES) David Maurice Moore y Larry Roy Morris
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.575)

jga

BAD ORIGINAL

Esta invención se refiere a productos de aleación de aluminio que tienen propiedades superplásticas, y a métodos de preparar tales productos. La invención se refiere también a nuevas aleaciones de aluminio para uso en la producción de chapa metálica y otros productos que tienen propiedades superplásticas.

Las aleaciones superplásticas son capaces de experimentar una deformación extensa bajo pequeñas fuerzas a temperaturas en un intervalo determinado por la composición de la aleación. La chapa de aleación superplástica a la temperatura apropiada puede transformarse en formas complejas por moldeo por soplado con aire comprimido a una presión relativamente baja, de modo similar al plástico o el vidrio.

El criterio más satisfactorio aplicado para definir la superplasticidad es un alargamiento por tracción de al menos 100%, y más preferiblemente al menos 200%. También se considera deseable que una aleación superplástica muestre un valor del índice de sensibilidad a la velocidad de deformación, m , de al menos alrededor de 0,3. La aleación tiene que mostrar estas propiedades a una temperatura de formación seleccionada dentro del intervalo de 300-600°C (más usualmente 400-500°C), y no necesita mostrar estos valores en todo este intervalo. En general, puede decirse que tanto el alargamiento a la tracción como los valores de índice de sensibilidad a la velocidad de deformación aumentan al aumentar la temperatura.

Se ha encontrado que las aleaciones superplásticas conocidas tienen utilidad para fabricar piezas metálicas de configuraciones difíciles de producir a partir de chapa metálica por técnicas convencionales. Una aleación su

perplástica conocida es una aleación de base de zinc que contiene 22% de aluminio. Una aleación superplástica basada en aluminio conocida, que contiene 6% de cobre y 0,5% de zirconio, es ventajosa para diversas aplicaciones porque es ligera de peso, y tiene mejor resistencia a la fluencia en frío, y mejor acabado superficial, que la aleación basada en zinc, pero es relativamente difícil de producir y algo susceptible a la corrosión. La aleación eutéctica binaria de aluminio con 7,6% de calcio es también superplástica, pero no puede trabajarse en frío a causa de su fragilidad.

Según uno de los aspectos de la presente invención, una aleación de aluminio que contiene calcio y zinc, en proporciones relativas próximas a una composición eutéctica ternaria, puede tratarse para que desarrolle propiedades superplásticas útiles cuando es colada y trabajada de un modo particular como se describe más adelante. Para los fines de la presente invención, la expresión "trabajada" significa que la aleación se ha sometido a una o más de las operaciones de laminación, estirado, extrusión o forjado.

Los productos superplásticos de estas aleaciones, además de tener los atributos de poco peso y superior resistencia a la fluencia en frío y mejores características de acabado superficial de otras aleaciones superplásticas de aluminio (en comparación con las aleaciones basadas en zinc) son fáciles de producir y aportan una combinación mejorada de resistencia a la corrosión y propiedades de trabajo en frío (en comparación con las aleaciones superplásticas de Al conocidas).

Según otro aspecto, la presente invención propor

ciona un nuevo producto de aleación superplástica formado a partir de una aleación que consta esencialmente de 2 a 8% de Ca, 1,5 a 15% de Zn, hasta 2,0% de cada uno de los metales Mg, Si, Mn y Cu, hasta 1,0% de cada uno (2% en total) de otros elementos, y el resto aluminio, caracterizándose dicho producto porque el contenido de Ca y Zn es de un valor de al menos 10% en volumen y está presente en forma de partículas ternarias dispersadas de Al-Ca-Zn que tienen un tamaño en el intervalo de 0,05 a 2 micras. Los límites superiores preferidos de los constituyentes aleantes de la aleación son 7% de Ca, 10% de Zn, 1,0% de Si, 1% de Mn, 0,2% de Cu, 0,2% de Mg, 0,5% de cada uno de los metales (1,0% en total) Fe, Ti, V, Cr, Zr y Sr, 0,25% de cada uno de otros elementos (1,0% en total) (incluyendo las impurezas).

Preferiblemente, la proporción de Ca y Zn está comprendida dentro de las coordenadas 2,0% de Ca, 8,0% de Zn; 6,0% de Ca, 8,0% de Zn; 3,0% de Ca, 3,0% de Zn; y 7,0% de Ca, 3,0% de Zn.

Según otra característica de la invención, una aleación de la composición anterior se cuela con solidificación rápida, de modo que en la operación de colada se forma una fracción volumétrica sustancial (usualmente 10-30 por ciento en volumen) de barras finas de eutéctico de al menos un compuesto intermetálico ternario de Ca-Zn-Al y que tienen un diámetro medio de 0,05-1,5 micras. Al trabajar la masa de colada, las barras intermetálicas se fracturan en partículas que tienen un diámetro medio (como se define más adelante) de menos de dos micras. Estas partículas contribuyen a la superplasticidad del producto trabajado de la invención al mantener un tamaño fino de grano a las tempe

raturas de formación.

Preferiblemente, la operación de trabajado (laminación o extrusión) incluye el trabajado en frío para efectuar al menos una reducción del 60% en la sección perpendicular. Los productos de aleación superplástica de la invención son capaces de experimentar una deformación extensa (por moldeo por soplado o de otro modo) a una temperatura de formación dentro del intervalo de 300-600°C, usualmente en el intervalo de 400-500°C.

El dibujo anexo es una gráfica que ilustra intervalos amplios y preferidos de composición de Al-Ca-Zn, y que muestra la relación de estos intervalos con el eutéctico a través del sistema ternario Al-Ca-Zn.

El método de preparar productos que muestran propiedades superplásticas a partir de las aleaciones de Al-Ca-Zn ya citadas, implica la realización de ciertas operaciones en aleaciones que tienen esas composiciones.

Las características de composición pertinentes pueden explicarse con referencia al dibujo anexo. Se ha descubierto que para el sistema ternario Al-Ca-Zn, es decir el sistema de aleaciones constituidas por una proporción principal de aluminio con calcio y zinc como principales elementos aleantes, existe un mínimo eutéctico que está representado en el dibujo por la línea 10. Las aleaciones de Al-Ca-Zn que tienen una composición próxima a este eutéctico pueden colarse para producir una estructura eutéctica celular que incluye, en una matriz de aluminio, una fracción volumétrica sustancial (10 a 30 por ciento en volumen, usualmente 18 a 23 por ciento en volumen) de barras finas de eutéctico de uno o más compuestos intermetálicos de

Ca-Zn-Al, formados a partir de la masa fundida en la operación de colada, y que tienen un diámetro medio de 0,05-1,5 micras. Estas barras pueden fracturarse en partículas que tienen un diámetro medio (como se define más adelante) en el intervalo de 0,05-2 micras. Se cree que esta fase intermetálica es $(CaZn)Al_2$, contrariamente a la fase de $CaAl_4$ frágil encontrada en una aleación binaria de Al-Ca.

En el sentido más amplio, pueden producirse productos superplásticos trabajados a partir de aleaciones que tienen proporciones de Ca y Zn dentro de los límites definidos por el rectángulo 12 de trazos discontinuos, es decir 2-8% de Ca y 1,5-15% de Zn. Aunque las mejores propiedades superplásticas las muestran los productos de aleación que tienen composiciones próximas al mínimo eutéctico, pueden alcanzarse propiedades superplásticas decrecientes, pero aún útiles, con composiciones situadas a la derecha o a la izquierda del mínimo, dentro de los amplios límites del rectángulo 12.

El grado de superplasticidad alcanzable disminuye progresivamente al disminuir el contenido de Ca, hasta que a menos de 2% de Ca, la fracción volumétrica de las partículas intermetálicas de Al-Ca-Zn se hace demasiado pequeño para dar un comportamiento superplástico útil. El aumento del contenido de Ca hacia la derecha del mínimo eutéctico tiende a dar una formación indeseable de cristales intermetálicos primarios gruesos. Los cristales primarios gruesos pueden suprimirse algo aumentando la temperatura de colada, pero este sistema se hace muy difícil con composiciones que contienen más de 8% de Ca. Como se indica por el rectángulo de trazos 14, un límite superior preferido

del contenido de Ca es el 7%.

Las aleaciones que contienen menos de 1,5% de Zn pueden ser superplásticas, pero son muy frágiles y tienden a agrietarse durante un doblado y/o una laminación en frío;

5 las aleaciones que contienen más de 10 a 15% de Zn pueden ser también superplásticas, pero tienen muy poca resistencia a la corrosión. La variación de la superplasticidad (en términos de tanto por ciento de alargamiento por tracción a la temperatura de formación) con el contenido de zinc es

10 tal que las mejores propiedades superplásticas pueden alcanzarse por las composiciones que contienen menos de alrededor de 8,5% o más de alrededor de 12,5% de Zn, y dada la reducida resistencia a la corrosión de las aleaciones de su

15 inferior contenido de zinc, un contenido de zinc en la parte inferior del intervalo amplio aporta una combinación ventajosa de superplasticidad y resistencia a la corrosión. Como indica también el rectángulo 14, el 10% es un límite superior preferido del contenido de zinc.

El intervalo más preferido de las proporciones de Ca y Zn, que da la mejor combinación de comportamiento superplástico, resistencia a la corrosión, y resistencia al agrietamiento bajo trabajado en frío o doblado, es el definido por la figura ABCD en el dibujo, es decir las aleaciones que tienen proporciones de Ca y Zn dentro de las coordenadas 2,0% de Ca, 8,0% de Zn; 6,0% de Ca, 8,0% de Zn;

25 3,0% de Ca, 3,0% de Zn, y 7,0% de Ca, 3,0% de Zn.

Para un contenido específico de zinc en el intervalo de 1,5-15%, y particularmente en el intervalo de 3-8% de Zn. Se prefiere que el contenido de Ca esté dentro del límite del 0,5% del valor del Ca del mínimo eutéctico.

Con la excepción del Si, Mn, Cr, Cu, Zr y Sr, las impurezas y las pequeñas adiciones de otros elementos tienden a engrosar la estructura del eutéctico en estado colado, y son por lo tanto indeseables. Dicho de nuevo en sentido general, los límites superiores de adiciones e impurezas en aleaciones adecuadas para la práctica de la invención son 2,0% de cada uno de los elementos Mg, Si, Mn y Cu; 1,0% de cada uno de los demás elementos, con 2,0% en total. Preferiblemente, sin embargo, se observan los máximos siguientes:

5	Si, Mn	hasta 1,0% de cada uno
	Cu, Mg	hasta 0,2% de cada uno
	Fe, Ti, V, Cr, Sr	hasta 0,5% de cada uno, hasta 1,0% en total
10	Otros	hasta 0,25% de cada uno, hasta 1,0% en total
15		

Los límites preferidos anteriores se establecen para Cu y Mg porque los niveles de Mg por encima de 0,25% conducen a agrietamiento durante la laminación en frío, mientras que los niveles de Cu de más del 0,2% reducen la resistencia a la corrosión.

Una composición de aleación especialmente preferida es la que consta esencialmente de Ca y Zn en los intervalos de proporciones definidos por la figura ABCD, con todas las adiciones e impurezas mantenidas por debajo de los máximos preferidos antes especificados, siendo el resto aluminio.

Como se ha indicado, las aleaciones de Al-Ca-Zn que tienen composiciones dentro de los límites generales amplios o los preferidos dichos anteriormente son capaces

de desarrollar una estructura de barras intermetálicas finas de eutéctico de Ca-Zn-Al, que, al ser trabajadas, se rompen en partículas que dan superplasticidad al producto de aleación. El método de la invención incluye las operaciones de colar la aleación de Al-Ca-Zn de tal modo que se produzca la estructura colada requerida, y después trabajar la masa de colada para fragmentar las barras en las partículas deseadas, por procedimientos descritos en general en la patente española nº 426430.

Como se describe en esa patente, el método más conveniente para producir fases intermetálicas similares a barras en una masa de aluminio es colar una aleación eutéctica o próxima al eutéctico, incorporando elementos aleantes que forman fases intermetálicas con el aluminio por solidificación, en condiciones de colada seleccionadas para producir una estructura fina de crecimiento acoplado. Ese fenómeno es muy conocido y se explica en un artículo de J.D. Livingston en Material Science Engineering, Vol 7 (1971), pags. 61-70.

El eutéctico de Al-Ca-Zn, cuando se cuela en forma de lingotes por el procedimiento de colada semicontinua con enfriamiento directo, o se cuela por otro procedimiento de colada continuo o semicontinuo que implica una alta velocidad de solidificación, produce una estructura eutéctica similar a barras. Para los fines de la presente invención, se prefiere que las fases similares a barras no estén alineadas con el eje de la masa de colada. Como consecuencia, pueden producirse lingotes por colada semicontinua con enfriamiento directo convencional, en condiciones seleccionadas para asegurar un desarrollo acoplado de

la fase intermetálica en barras finas en la matriz compuesta del aluminio, más dúctil.. Pueden conseguirse productos superplásticos muy satisfactorios siempre que la masa de colada se produzca de tal modo que la fase intermetálica se desarrolle en forma de barras finas muy poco separadas, que pueden romperse, por posterior trabajado, produciendo una dispersión uniforme de partículas intermetálicas finas, que en promedio tienen un diámetro de menos de 2 micras. Estas partículas tienden a engrosar algo durante la formación superplástica, esto es, hasta un tamaño medio de partículas de 3 micras o más.

En contraste con estas partículas formadas por fractura de una fase eutéctica de Al-Ca-Zn similar a barras, las partículas intermetálicas primarias gruesas están en general en forma de poliedros facetados, resultantes de la nucleación por delante del frente de solidificación durante la colada, y su tamaño va generalmente de alrededor de 3 micras hacia arriba, y típicamente de 10 micras para arriba. En la práctica de la presente invención, la aleación colada se considera esencialmente exenta de tales partículas primarias gruesas cuando su volumen total no es superior a 2%.

El diámetro medio de partícula de las partículas formadas por fractura de las barras se determina contando el número de partículas presentes por unidad de superficie en una micrografía de una sección perpendicular, ignorando las partículas intermetálicas primarias gruesas y las partículas finas que precipitan de la disolución sólida. Tales partículas gruesas y finas son fácilmente identificables por un experto en metalurgia. El diámetro medio

de partícula viene dado entonces por la fórmula siguiente:

$$d = 1,13 \sqrt{\frac{v}{N_p}}$$

donde d = diámetro de partícula

N_p = número de partículas por unidad de superficie medido a partir de fotomicrografías

v = fracción volumétrica de partículas intermetálicas, medida por análisis puntual de una sección metalográfica, empleando observación visual a través de un ocular de microscopio provisto de una rejilla cuadrada de malla fina (véanse páginas 165, 168 y 169 de la referencia de Modin y Modin que se da a continuación).

La fórmula anterior, tomada de H. Modin y S. Modin, Metallurgical Microscopy, trad. G.H. Kinnane (Londres, Butterworths, 1973), pag. 164, expresa el tamaño de las partículas en términos del diámetro de una esfera de igual volumen. Usualmente, el diámetro de una partícula alargada formada segmentando una barra cilíndrica es, expresado en estos términos, mayor que el diámetro de la barra de la que se forma.

En la fórmula anterior, la fracción volumétrica V tiene que determinarse por el método de conteo puntual descrito por Modin y Modin en la página 165.

Como no hay requerimiento alguno de que las fases acopladas (barras intermetálicas) estén alineadas en

una sólo dirección, es innecesario suprimir la formación de un crecimiento celular eutéctico (causado por la segregación de impurezas), y por lo tanto puede usarse aluminio metálico de pureza comercial para la producción de la aleación colada. Este modo celular o en "enjambre" de solidificación produce barras intermetálicas no alineadas. En la producción de la aleación colada, el metal ha de ser colado en condiciones tales que no haya sustancialmente ninguna nucleación de partículas intermetálicas en el metal fundido por delante del frente entre el metal líquido y el metal sólido, es decir de modo que la aleación colada esté esencialmente exenta de partículas primarias gruesas. La velocidad de solidificación (velocidad de deposición de metal sólido en una dirección sustancialmente perpendicular al frente de solidificación) ha de ser al menos de 1 cm/minuto para lograr el desarrollo de la fase intermetálica similar a barras. Así, pueden producirse lingotes que tienen las características deseadas por medio del proceso convencional de colada continua con enfriamiento directo ("D.C."), en el que se aplica refrigerante directo a la superficie del lingote a medida que emerge de un molde con extremo abierto, o por procedimientos de colada de doble cilindro tales como el proceso "Hunter-Engineering", en el que se estira metal fundido a partir de una boquilla y se solidifica por medio de un par de cilindros muy enfriados. Se producen estructuras insatisfactorias por colada en arena y colada en coquilla y otros procedimientos que producen una microestructura no uniforme. El procedimiento de colada con D.C., particularmente cuando se emplea un molde con mazarota caliente en conjunción con distribuidor de te

la de vidrio, mantiene condiciones relativamente estables en la proximidad del frente de solidificación, aplicando al mismo tiempo un enfriamiento intenso al metal solidificado, por la aplicación del refrigerante a la superficie del lingote que sale del molde. Esto permite conseguir la alta velocidad de solidificación deseada requerida para el desarrollo acoplado de matriz metálica y fase intermetálica en conjunción con la provisión de un gradiente térmico intenso en la inmediata proximidad del frente de solidificación, para evitar el desarrollo de partículas intermetálicas primarias gruesas.

Cuando la aleación colada se deforma al trabajarla, las barras intermetálicas tienden a fracturarse uniformemente a lo largo de su longitud, creando partículas algo alargadas de tamaño relativamente uniforme. Estas partículas tienden a dispersarse por sí mismas uniformemente en toda la matriz de metal dúctil durante la posterior deformación del lingote. La relación dimensional (proporción de longitud a diámetro) de la mayoría de las partículas formadas por la desintegración de las barras intermetálicas está comprendida en el intervalo de 1:1 a 5:1. Por el contrario, la longitud media de las fases intermetálicas similares a barras en la aleación colada es, usualmente, sustancialmente de más de 100 veces su diámetro.

Una vez producida una aleación colada de la estructura necesaria, la rotura de la fase intermetálica frágil en partículas dispersas de menos de 2 micras de diámetro medio (calculado por la fórmula dada anteriormente) puede conseguirse trabajando en frío y/o en caliente la aleación colada de una variedad de formas. Se requiere una

reducción de al menos el 60% para la necesaria dispersión de las partículas formadas por fractura de las barras intermetálicas. En la producción de chapa laminada adecuada para la posterior deformación superplástica, se prefiere efectuar la mayor parte de la reducción del lingote inicial por laminación en caliente, pero también es preferible aplicar una operación posterior de laminación en frío. Desde luego, y dicho de modo general, es preferible que la operación de trabajado incluya un trabajado en frío final en un grado igual a una reducción en frío de al menos alrededor del 60%. Por la expresión "trabajado en frío" ha de entenderse que la aleación se ha sometido a un tratamiento de una temperatura inferior a 250°C aproximadamente.

El precalentamiento antes de la laminación en caliente debe mantenerse al mínimo. Se han encontrado satisfactorias las temperaturas de laminación en caliente de 400 a 500°C; el uso de temperaturas inferiores de laminación en caliente (dentro de este intervalo) tiende a reducir el engrosamiento de las partículas. Puede efectuarse una laminación en frío posterior sin inter-recocido, y no se necesita ningún tratamiento después de la laminación en frío, ya que la chapa laminada en frío tiene la estructura superplástica requerida.

Las condiciones típicas para la formación superplástica de formas a partir de un producto de aleación en chapa de la presente invención son las siguientes: espesor de la chapa 1 mm, temperatura 450°C, presión 5,25 kg/cm², tiempo 2 minutos. Los toscos (chapas a dar forma) se precalientan usualmente (por ej a 450°C) para asegurar una distribución de temperaturas uniforme, pero se ha conseguido

una buena formación a partir de toscos en frío, que se calientan en posición en el aparato de formación.

Los productos de aleación de la invención, por ej. chapa, pueden formarse de modo superplástico por moldeo por soplado usando equipo y técnicas conocidas y usadas para formar otras aleaciones superplásticas, a temperaturas apropiadas dentro del intervalo de formación antes especificado. Las propiedades mecánicas, a temperatura ambiente, de los artículos así producidos, varía en cierto grado, dependiendo del tiempo y la temperatura de la operación de formación (el aumento del tiempo y la temperatura de formación disminuye el límite aparente de elasticidad y la resistencia final a la tracción y aumenta el alargamiento), pero unas propiedades típicas son las siguientes: límite aparente de elasticidad al 0,2%, 1480-1900 kg/cm²; resistencia final a la tracción 1760-1970 kg/cm²; alargamiento (5 cm) 13-19%. Estas propiedades permiten una formación en frío convencional después de la formación superplástica.

Se encuentra que la resistencia a la fluencia en frío de los productos de aleación de la presente invención es similar a la de otras aleaciones de aluminio, es decir muchísimo mejor que las aleaciones basadas en zinc. Además, estos productos muestran buena resistencia a la corrosión, determinada por ensayos de pulverización con sal neutra y de picadura con agua corriente.

Como ilustración adicional de la invención, puede hacerse referencia a los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1

Se preparó una aleación que contenía 5,0% de Ca y 4,8% de Zn a partir de Al superpuro y Ca y Zn de pureza

comercial, y se coló en forma de un lingote de 95 mm x 229 mm D.C. (con enfriamiento directo), usando una malla de tela de vidrio en el molde. La velocidad de colada era de 102 mm por minuto y la temperatura de colada de 700°C. El lingote se descostró 6 mm por cada cara, se laminó en caliente a 490°C hasta un espesor de 6 mm, y después se laminó en frío hasta 1 mm ó 0,6 mm de espesor final. La chapa resultante era superplástica en el intervalo de temperatura de 450°C a 500°C como se dedujo de las siguientes medidas:

(1) Índice "m" de sensibilidad a la velocidad de deformación; se obtuvieron valores de 0,3 tanto a 450°C como a 500°C medidos en ensayos de tracción en caliente en probetas de chapa de 51 mm de longitud entre marcas a una velocidad inicial de deformación de $2 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$.

(2) Alargamiento por tracción; se midieron valores de 232% y 267% a 450°C y 500°C respectivamente, usando probetas de tracción de chapa de longitud entre marcas de 50 mm, a una velocidad de deformación de $3 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$.

(3) Se conformaron formas tales como cúpulas hemisféricas, a 450°C por conformación con aire comprimido a baja presión: por ej se transformó una chapa de 0,6 mm de espesor, a una presión de $1,4 \text{ kg/cm}^2$ y 450°C, en una cúpula en un tiempo de 50 segundos.

EJEMPLO 2

Se preparó una aleación que contenía 4,94% de Ca y 5,25% de Zn a partir de Al de pureza comercial que contenía 0,16% de Fe y 0,07% de Si, y a partir de calcio y zinc de calidad comercial. La aleación se coló en forma de un

lingote de 127 mm x 508 mm x 1016 mm, con enfriamiento directo, usando condiciones de colada similares a las descritas en el Ejemplo 1. El lingote se descostró 9 mm por cada cara, se laminó en caliente hasta 6 mm de espesor, y se laminó en frío hasta diversas galgas finales en el intervalo de 1,5 mm a 0,38 mm. Esta chapa mostraba un comportamiento superplástico. El índice de sensibilidad a la velocidad de deformación, m , se midió por medio de una técnica de moldeo por soplado como la descrita por Belk, Ing. J. Mech. Sci. Vol 17, p. 505 (1975). Los valores de m estaban comprendidos entre 0,26 y 0,37 en el intervalo de temperaturas de ensayo de 375°C a 525°C.

Después de una formación superplástica a 450°C, esta aleación tenía las siguientes propiedades mecánicas a temperatura ambiente:

15	Límite aparente de elasticidad al 0,2%	1620 kg/cm ²
	Resistencia final a la tracción	1830 kg/cm ²
20	Alargamiento	19%

EJEMPLO 3

Unas aleaciones que contenían aproximadamente 5% de Ca, 5% de Zn y varios aditivos como tercer elemento (el resto era Al de pureza comercial) se colaron en forma de lingotes de 89 mm x 229 mm con enfriamiento directo, y se transformaron en chapa del modo descrito en el Ejemplo 1. Las composiciones y los valores del tanto por ciento de alargamiento y de m a 450°C de estas aleaciones se dan en la Tabla I.

TABLA I

Parámetros de superplasticidad, tanto por ciento de alargamiento y de \underline{m} a 450°C para las aleaciones del Ejemplo 3.

Ejemplo	Composición (% en peso)					% de alargamiento	\underline{m}
	Ca	Zn	Otros	Resto			
A	4,73	4,81	0,5	Mn	Al	338	0,29
B	4,78	5,0	0,26	Mn	"	408	0,33
C	5,23	5,00	0,10	Zr	"	300	0,28
D	5,13	4,88	0,45	Cr	"	323	0,22
E	5,33	4,97	0,073	Mg	"	478	0,32
F	5,0	5,0	0,2	Mg	"	345	0,51
G	5,00	4,98	0,21	Cu	"	395	0,34

EJEMPLO 4

Una aleación que contenía 5,0% de Ca y 5,0% de Zn (resto, Al de pureza comercial) se coló en forma de un lingote de extrusión cilíndrico de 178 mm de diámetro con enfriamiento directo, usando condiciones de colada similares de las dadas en el Ejemplo 1. El lingote se precalentó a aproximadamente 500°C y se extruyó hasta darle una sección tubular con un diámetro exterior de 33 mm y un diámetro interior de 25 mm. Esta sección se estiró después en frío hasta un tubo de diámetro exterior de 25 mm y un diámetro interior de 21 mm. Este tubo estirado en frío tenía comportamiento superplástico a 450°C, como demuestra la posibilidad de expandir el tubo en un molde por medio de presión de aire comprimido de un valor de sólo 5,6 kg/cm² en

un tiempo de 15 minutos.

EJEMPLO 5

5 Una aleación que contenía 4,0% de Ca y 4,0% de Zn (resto, Al de pureza comercial) se coló en forma de un lingote de 89 mm x 229 mm con enfriamiento directo, y se laminó hasta formar una chapa metálica del modo descrito en el Ejemplo 1. Se efectuaron ensayos de tracción a 450°C usando piezas de ensayo de 25,4 mm de longitud entre mar-
10 cas. A una velocidad de deformación de $1,67 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$, se registró un alargamiento de 226%, lo que indicaba la naturaleza completamente superplástica de la aleación.

EJEMPLO 6

15 Se preparó una aleación que contenía 4,94% de Ca, 5,25% de Zn a partir de Al de pureza comercial que contenía 0,16% de Fe y 0,07% de Si, y a partir de calcio y zinc de pureza comercial. La aleación se coló en forma de un lingote de 127 mm x 508 mm x 1016 mm con enfriamiento
20 directo, empleando condiciones de colada similares a las descritas en el Ejemplo 1. El lingote se descostró 9 mm por cada cara y se laminó en caliente hasta 6 mm de espesor, o galga. Unas muestras de tracción, cortadas de esta plancha y sometidas a ensayo a 450°C a una velocidad de
25 deformación de $3 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$ mostraban un alargamiento de 408% sin fallo, confirmando la naturaleza superplástica del producto laminado en caliente.

EJEMPLO 7

Unas muestras de la plancha de 6 mm de espesor

laminada en caliente descrita en el Ejemplo 6 se estamparon para formar redondos de 31,8 mm de diámetro (o "tochos"). Estos se extruyeron por impacto a temperatura ambiente formando copas cilíndricas de 31,8 mm de diámetro y aproximadamente 100 mm de longitud. Estas copas mostraban un comportamiento superplástico, demostrado por el hecho de que podían expandirse a formas complejas a 450°C usando aire comprimido a 4,2 kg/cm² de presión.

EJEMPLO 8

Las aleaciones enumeradas en la Tabla II se colaron en forma de lingotes de 89 mm x 229 mm con enfriamiento directo. Se laminaron en caliente hasta un espesor de 6 mm y después se laminaron en frío hasta 1 mm de espesor. Se efectuaron ensayos de tracción a 450°C y a una velocidad de deformación de $5 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$, y se midieron los alargamientos mostrados en la Tabla II.

TABLA II

<u>Aleación</u>	<u>% de Ca</u>	<u>% de Zn</u>	<u>% de alargamiento</u>
1	1,0	5,0	65
2	3,5	5,0	198
3	5,0	5,0	300

Estos resultados muestran que mientras que un 1% de Ca es insuficiente para conferir propiedades superplásticas, las adiciones de 3,5% y 5,0% de Ca en conjunción con 5% de Zn confieren ambas un comportamiento superplástico, siendo la última composición superior y teniendo una

composición más próxima al mínimo eutéctico 10 del dibujo.

EJEMPLO 9

5 Las aleaciones que tenían la composición que se indica más adelante (siendo el resto Al de pureza comercial) se colaron como en el Ejemplo 1 y se laminaron hasta formar chapa de 1 mm. La chapa se sometió a ensayos de curvado a temperatura ambiente y a ensayos de tracción a 450°C. De los ensayos de curvado se averiguó el mandril de radio 10 mínimo sobre el que se podían curvar las muestras sin agrietamiento, y se dan más adelante. Estos datos muestran que los niveles superiores de Zn van asociados a radios de curvado mínimos bajos, es decir, las muestras son menos frágiles. Los ensayos de tracción a alta temperatura dieron valores de alargamiento que muestran que las aleaciones son 15 superplásticas.

	<u>% Ca</u>	<u>% Zn</u>	<u>Radio mínimo de curvatura (mm.) a temperatura ambiente</u>	<u>% de alargamiento a 450°C</u>
20 Aleación A	6,2	2,0	3,71	470
B	5,0	5,0	1,02	408
C	3,9	8,5	0,46	155
D	3,6	10,0	0,46	133
E	3,2	15	0,66	230

25



30
17048

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª. Un método de preparar un producto de aleación de aluminio superplástico, que comprende: (a) colar una aleación que consta esencialmente de 2-8% de Ca, 1,5-15% de Zn, no más de 2% de cada uno de los elementos Mg, Si, Mn y Cu, no más de 1,0% de cada uno de otros elementos (con no más de 2% en total), siendo el resto Al, para producir a partir de una masa fundida de la aleación una masa colada que incluye, en una matriz de aluminio, finas barras intermetálicas de Ca-Zn-Al eutécticas formadas a partir de la masa fundida en la operación de colada, y (2) trabajar la masa colada para romper las barras en partículas que tienen un diámetro medio de partícula de menos de 2 micras.

15

20

2ª. Un método según la reivindicación 1ª, en el que el contenido de Ca de la aleación es de no más de 7% y el contenido de Zn de la aleación es de no más de 10%.

25

3ª. Un método según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que los constituyentes de aleación distintos de Ca y Zn se mantienen por debajo de los máximos siguientes: no más de 1,0% de cada uno de los elementos Si y Mn, no más de 0,2% de cada uno de los elementos Cu y Mg, no más de 0,5% (y no más de 1,0% en total) de cada uno de los elementos Fe,

-Ti, V, Cr, Zr y Sr, no más de 0,25% (no más de 1,0% en total) de cada uno de otros elementos, siendo el resto Al.

4ª. Un método según la reivindicación 1ª, en el que el contenido de Ca y Zn en la aleación está dentro de las coordenadas 2,0% de Ca y 8,0% de Zn, 6,0% de Ca y 8,0% de Zn, 3,0% de Ca y 3,0% de Zn, y 7,0% de Ca y 3,0% de Zn.

5ª. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª anteriores, en el que la aleación es colada por un procedimiento de colada continua a una velocidad de solidificación de al menos 1 cm/min en el frente de solidificación, para producir una masa colada que incluye al menos 10 por ciento en volumen de barras finas intermetálicas de Ca-Zn-Al eutécticas con un diámetro medio en el intervalo de 0,05-1,5 micras, en condiciones que suprimen el desarrollo de partículas intermetálicas primarias gruesas. de modo que la masa colada está esencialmente exenta de dichas partículas primarias gruesas, sometiéndose posteriormente la masa colada a un trabajado para romper las barras en partículas que tienen un diámetro medio de partícula de menos de 2 micras.

6ª. Un método según la reivindicación 5ª, en el que la operación de trabajado incluye el trabajado en frío en un grado de al menos alrededor de 60% de reducción.

7ª. Un método para producir un artículo de aleación de aluminio, que comprende producir un producto de aluminio por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª-6ª, calentar dicho producto a una temperatura de formación superplástica en el intervalo de 300-600°C, y someter dicho producto calentado a una presión de fluido para comprimir dicho producto contra una superficie de un molde.

8a. Un método de preparar un producto de aleación de aluminio superplástico.

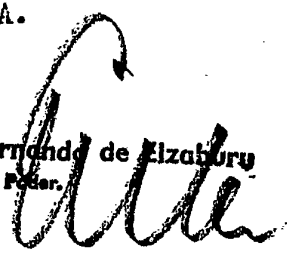
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitrés hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26. AGR. 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.



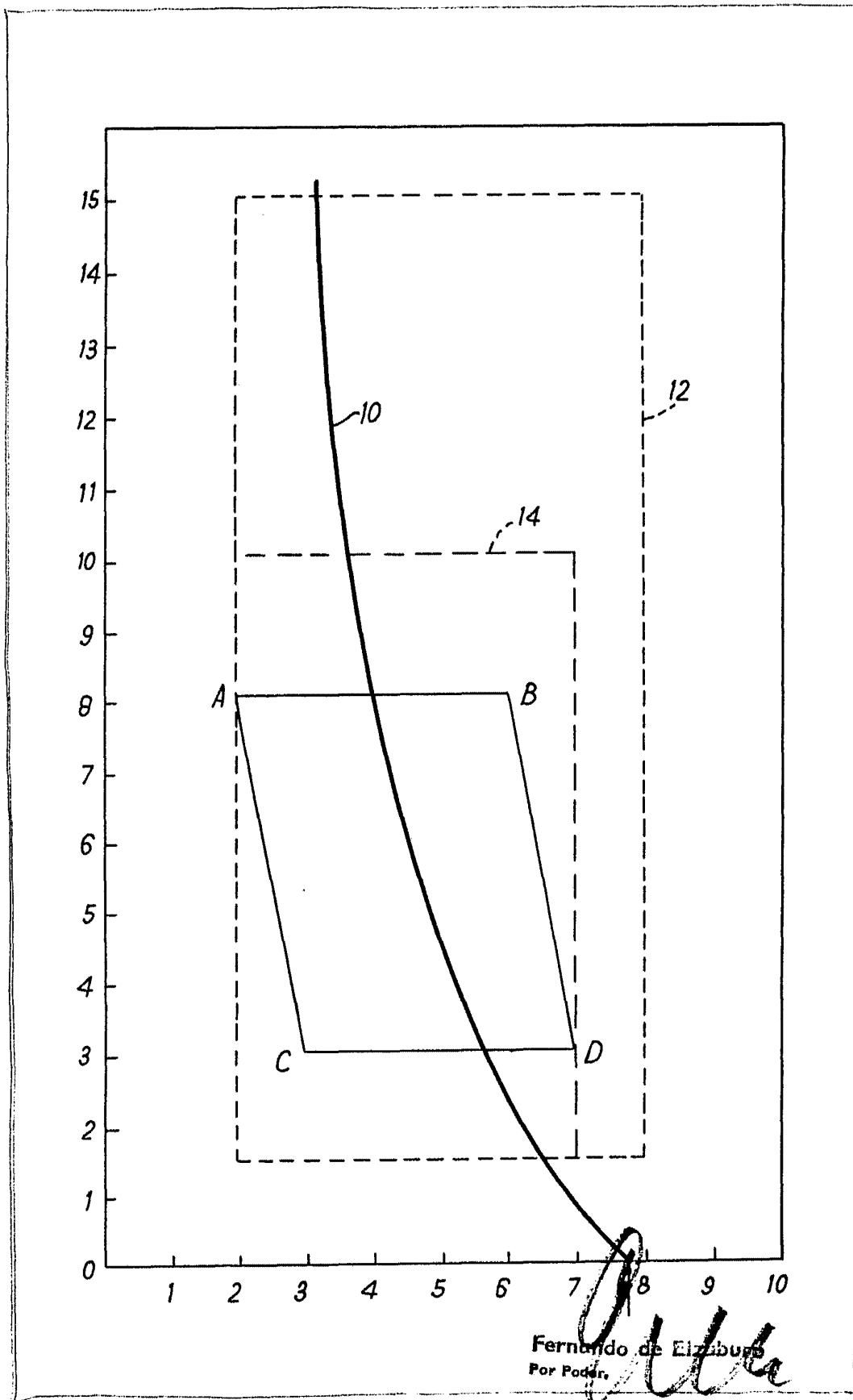
10

15

20

25

6875



Fernando de Elizaburo
Por Poder. *[Signature]*