

Por Ing. J. A. Fernández
de Carlos W. Zoj Ch
30 de Mayo de 2007



AR255870V1

ADMINISTRACION NACIONAL DE PATENTES, CONFORME LO RESUELTO EN EL
EXEDENTE RESPECTIVO Y EN VIRTUD DE LO DISPUESTO POR LA LEY 24.481
(1996), Y SU DECRETO REGLAMENTARIO (DECRETO 260/96, ANEXO II),
ENTIENDE EN NOMBRE DE LA NACION ARGENTINA EL PRESENTE TITULO A
FAVOR DE:

GONZALEZ OLIVER, CARLOS JULIAN ROSENDO ;
STUKE , RAUL ;

QUE ACREDITA LA CONCESION DE PATENTE DE INVENCION SOBRE :
METODO PARA PREPARAR UN MATERIAL COMPUESTO DE MATRIZ METALICA QUE
COMPRENDE FIBRAS INFUSIBLES OCLUIDAS DENTRO DE LA MATRIZ METÁLICA
CUYA DOCUMENTACION ANEXA ES COPIA FIEL DE LA DEPOSITADA EN EL
INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL CONFORME A LO
ESTABLECIDO EN EL ART. 97 DEL REGLAMENTO DE LA LEY 24.481 (DECRETO
260/96 - ANEXO II), EL TERMINO POR EL QUE SE ACUERDA LA PATENTE
EXPIRARA EL DIA:
23 DE JUNIO DE 2018

BUENOS AIRES, 23 DE JUNIO DE 2003

Ing. LUIS M. MOGUES
COMISARIO
Administración Nacional de Patentes



Memoria Descriptiva

de la

Patente de Invención

sobre

"METODO PARA PREPARAR UN MATERIAL COMPUESTO DE MATRIZ
METALICA QUE COMPRENDE FIBRAS INFUSIBLES OCLUIDAS
DENTRO DE LA MATRIZ METÁLICA"

Propiedad de

GONZALEZ OLIVER, Carlos Julián Rosendo

y

STUKE, Raúl

Residentes en

Av. E. Bustillo Km. 9,5 - (8400) San Carlos de Bariloche
Provincia de Río Negro.

Duración

20 AÑOS



MEMORIA DESCRIPTIVA

Breve descripción:

La presente invención se refiere a un método para preparar materiales compuestos de matriz metálica (MMC). Estos materiales tienen propiedades mecánicas mejoradas que los hace especialmente útiles dentro del campo de la mecánica y la electrónica donde se necesiten piezas con gran resistencia al desgaste, alta disipación térmica y expansión térmica controlada.

Campo de la Invención:

Los materiales compuestos de matriz metálica pueden ser realizados de diversas formas según se halla ampliamente descrito en la bibliografía existente sobre el tema, a saber: T. W. Clyne and J. F. Mañon, Metallurgical Transactions A, 18A, 1987, p. 1519; J. A. Cornie, et al., Ceramic Bulletin, 65 (2), 1986, p. 28; T. W. Cornie et al., J. Materials Science, 20, 1985, p. 85; A. Mortensen et al., J. O. M., 45 (1), 1993, p. 36; J. E. Allison and G. S. Cole, J. O. M., 45 (1), 1993, p. 19; I. A. Ibrahim et al., J. Materials Science, 26, 1991, p. 1137; I. Dutta et al.; Scripta Metallurgica & Materialia, 25, 1991, p. 1601; C. Zweben, J. O. M., 1992, p. 1 y M. Gupta et al., J. Materials Science, 26, 1991, p. 6673.

Entre los procesos descritos y más difundidos en el estado de la técnica se mencionan especialmente las técnicas de fundición de aleación con fibras cortas (FC), de sinterizado de mezclas de polvos de aleación metálica con fibras cortas, de inyección de metal pastoso/fundido en el espacio poroso de preformas (o esqueletos) integradas por fibras, de atomización de metal fundido sobre una



dispersión de fibras y deposición en caliente sobre un soporte.

Alternativamente, pueden volcarse las fibras cortas en el molde junto con el metal, éste pulverizado o en placas, y luego aplicar presión exterior a una temperatura correspondiente al metal en estado pastoso o fundido para formar el material compuesto. Este proceso, sin embargo, no permite lograr una distribución homogénea de las fibras en el MMC.

La patente EP 0223478 describe un compuesto de matriz metálica integrado por fibras de óxidos/inorgánicas de densidad inferior a los 3 g/cm^3 las cuales están inmersas en dicha matriz y una preforma integrada por fibras de óxidos/inorgánicas de densidad menor que 3 g/cm^3 ligadas mediante sílice coloidal la cual actúa fijando las fibras en las zonas de entrecruzamiento luego de un calentamiento a 1.000°C o más aportando dureza y resistencia mecánica a dicha preforma. Se describe también un método para la obtención de MMC con dichas preformas.

La EP 0249927 por otra parte describe una fibra inorgánica para un material compuesto de tal manera que dicha fibra es continua y contiene Si, C, O y Ti o Zr y se depositan sobre ella fibras cortas o partículas resistentes a las altas temperaturas de tal forma de separar las fibras largas evitando entrecruzamiento excesivo o que se toquen permitiendo una buena inyección del metal o de un polímero obteniéndose MMC con mejores propiedades mecánicas.

En dichas patentes no se prevén pasos específicos para proveer de recubrimientos a las fibras para (i) reducir el ataque a las fibras, ni (ii) reducir la presión durante la



intrusión metálica, y, finalmente diseñar un sistema eficiente de intrusión metálica después del cual se inyecte el espacio poroso de la preforma en forma completa, esto es con escasa porosidad (P) o porosidad remanente nula.

Se descubrió que el ligado de las fibras mediante la inmersión de las fibras en compuestos alcóxidos y posterior sinterización entrega preformas fuertes y maquinables.

25.1.07

Resumen de la Invención:

De acuerdo con la presente invención se provee un método para preparar un material compuesto de matriz metálica (MMC), el cual comprende fibras infusibles ocluidas dentro de una matriz metálica, y, dicho método comprende las etapas de:

A) obtener una preforma de alta porosidad en el rango de entre 15 y 95 % en volumen, mediante la aglomeración de fibras cortas o fibras largas, elegidas de entre compuestos basados en alúmina, silicatos aluminosos como mullita y sillimanita, carburo de silicio, nitruro de silicio, titanía (óxido de titanio), circonia (óxido de circonio), carbono o derivados refractarios, y sus mezclas, con un agente ligante seleccionado del grupo consistente en gel-óxido $64\text{SiO}_2-24\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Li}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3$, vidrio borosilicato, cerámicos de silicato, alcóxidos de Ti-P-Na o Si-B-Li-Al, el cual une las fibras entre sí, cuya superficie es regulada mediante la deposición sobre las fibras de la preforma para proveer una interfase fibra/matriz metálica adecuada; y

B) inyectar en un molde adecuado con pistón refrigerado y en forma completa la preforma obtenida según la etapa A) con un metal, o bien una aleación del mismo,



elegido de entre el grupo formado por: Al, Cu, Mg, Ti, Li, Fe y Ni, los que pueden incluir Si, en estado pastoso o fundido a una temperatura adecuada para lograr dicho estado pastoso o fundido según sea el metal o aleación metálica elegida, a presiones en el rango de 294,2 kPa a 196.147,89 kPa y bajo condiciones de atmósfera controlada.

En dicho método se emplea un molde para la obtención en una sola operación de materiales de matriz metálica de diferente forma, con fibras cortas o fibras largas, cuyo desgaste es mínimo pese a las condiciones extremas de aplicación y facilitando el proceso de fabricación.

Los compuestos de matriz metálica que se obtienen mediante el método descrito en la presente invención presentan propiedades físicas mejoradas frente al desgaste y la disipación térmica, y tienen una expansión térmica controlada.

Los compuestos con dichas propiedades físicas mejoradas que son obtenidos mediante el método descrito en la presente invención, tienen amplia aplicación en el campo de la mecánica.

Breve descripción de los dibujos:

La Figura 1 es un corte del molde utilizado en el método de la presente invención para obtener un material de matriz metálica (MMC) con fibras cortas.

La Figura 2 es un corte de un molde utilizado en el método de la presente invención para obtener un material de matriz metálica con fibras largas, dicho molde ha sido modificado para obtener dicho material en forma de placas. Se observa un detalle en perspectiva de la pieza obtenida.



La Figura 3 es un corte de un molde utilizado según el método de la presente invención para obtener un material de matriz metálica con fibras largas que tiene forma de caño cilíndrico. Se observa un detalle en perspectiva de la pieza obtenida.

Descripción de la Invención:

Los pasos esenciales para llevar a la práctica el método de esta invención implican la obtención de una preforma y posterior inyección de metal pastoso/fundido en el espacio poroso de dicha preforma integrada sea por fibras cortas o fibras largas premoldeadas, donde para el caso de fibras cortas (FC) se requieren selecciones para obtener una buena interfase fibra/metal, por ejemplo, exenta de productos de reacción que debiliten dicha interfase y conduzcan a desaglomeraciones, y que para preformas con fibras largas (FL) se impone una selección en cuanto a compatibilidad físico - química entre fibra y matriz que no produzca debilitamiento ni de la interfase metal/fibra ni de las fibras.

Es entonces el objeto de la presente invención un método para preparar un material compuesto de matriz metálica (MMC), dicho material compuesto comprende fibras infusibles ocluidas dentro de una matriz metálica, de tal forma que dicho método puede llevarse a la práctica mediante las etapas de:

A) obtener una preforma de alta porosidad en el rango de entre 15 y 95 % en volumen, mediante la aglomeración de fibras cortas o fibras largas, elegidas de entre compuestos basados en alúmina, silicatos aluminosos como mullita y sillimanita, carburo de silicio, nitruro de silicio,



titania (óxido de titanio), circonia (óxido de circonio), carbono y/o derivados refractarios, y sus mezclas, con un agente ligante seleccionado del grupo consistente en gel-óxido $64\text{SiO}_2-24\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Li}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3$, vidrio borosilicato, cerámicos de silicato, alcóxidos de Ti-P-Na o Si-B-Li-Al, el cual une las fibras entre sí, cuya superficie es regulada mediante la deposición sobre las fibras de la preforma para proveer una interfase fibra/matriz metálica adecuada; y

B) inyectar en un molde adecuado con pistón refrigerado y en forma completa la preforma obtenida según la etapa A) con un metal, o bien una aleación del mismo, elegido de entre el grupo formado por: Al, Cu, Mg, Ti, Li, Fe y Ni, los que pueden incluir Si, en estado pastoso o fundido a una temperatura adecuada para lograr dicho estado pastoso o fundido según sea el metal o aleación metálica elegida, a presiones en el rango de 294,2 kPa a 196.147,89 kPa y bajo condiciones de atmósfera controlada.

Las preformas de fibras cortas (FC) se logran dispersando las FC en un solvente con material ligante y mediante volcado en un molde, decantación, o bien succión de la fase líquida a través de un filtro y aplicación de vacío en el lado opuesto, y posterior secado. Se puede así obtener un cuerpo débil pero transportable. Luego se somete dicho cuerpo a un sinterizado parcial a temperaturas entre 300 y 1.000 °C, donde la fase ligante sinteriza y pega las fibras entre sí, con lo cual se logra un cuerpo, integrado mayoritariamente por fibras, maquinable, de alta porosidad, entre el 15 y 95 % en volumen, apto para el proceso de inyección.'



En el método anteriormente descripto para preparar un material compuesto de matriz metálica la etapa A) para obtener dicha preforma comprende, entonces, las subetapas de:

a) preparar una solución madre de un alcóxido de silicio y un compuesto orgánico de boro, aluminio y litio, dicha solución se prepara en un solvente orgánico, compatible para dar una composición de óxidos finales en el sistema del tipo: $64\text{SiO}_2-24\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Li}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3$;

b) incorporar a la solución madre de a) agua y metanol para iniciar las reacciones de policondensación de la solución resultante;

c) agregar la solución obtenida en b) a una masa de fibras cortas elegidas de entre el grupo formado por: fibras basadas en alúmina, silicatos aluminosos como mullita y sillimanita, carburo de silicio, nitruro de silicio, titania (óxido de titanio), circonia (óxido de circonio), carbono o derivados refractarios, de tal forma que la cantidad total de óxidos presentes en b) se encuentra en un rango de entre 1 y 5% de la masa total de fibras y el conjunto se homogeneiza a un volumen determinado por la cantidad de b) y dejar que gelifique a una temperatura predeterminada de $50\text{ }^\circ\text{C}$; y

d) secar la mezcla a $80\text{ }^\circ\text{C}$ en un medio adecuado hasta obtener una preforma y presinterizar dicha preforma a una temperatura entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ y $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera adecuada, para obtener un cuerpo de alta porosidad, la cual se encuentra en un rango de entre 15 y 95% en volumen.

Una vez obtenida la preforma en la etapa A), ésta se inyecta con un metal o aleación metálica en la etapa B) del



proceso arriba descripto bajo condiciones de atmósfera controlada, dicha etapa B) comprende las siguientes subetapas:

e) disponer la preforma obtenida en el punto d) en un molde diseñado ad hoc cerrado en su parte inferior, y sobre ella agregar una cantidad de metal o aleación del mismo, elevar la temperatura del conjunto de tal forma que dicho metal o aleación pase a un estado pastoso o fundido;

f) cerrar el molde con un pistón presurizante, dotado de sistema de enfriamiento para producir un cierre muy efectivo al escape de dicho metal o aleación metálica del interior del molde de infiltración;

g) desplazar dicho pistón transmitiendo una presión en el rango de 9.800 kPa a 196.147,89 kPa sobre el metal o aleación metálica en estado pastoso o líquido y, de esa manera, forzar a dicho metal o aleación metálica a penetrar en el espacio poroso de dicha preforma; y

h) enfriar el sistema bajo la acción de la presión anterior, despresurizar dicho sistema y extraer dicho compuesto de matriz metálica por la parte superior o inferior del molde.

El molde ensayado en el método de la invención, según puede observarse en la Figura 1, posee en su parte superior un conjunto presurizador pistón/camisa, tal que se logra evitar de esta manera el deterioro por rayado, fisurado, etc., del molde principal durante la extracción del MMC. En la Figura 1, tal elemento presurizante corresponde a (1) y (4); (3) es la camisa principal de grafito de alta densidad, la cual se encamisa con el cilindro (2) de fundición 'gris y permite reducir los costos involucrados en

10

la construcción del molde de inyección; (5) corresponde a la base del molde, también de grafito denso, con (7) la preforma porosa a ser inyectada y (6) el metal o aleación metálica que luego constituirá la matriz del MMC.

Las preformas de fibras largas (FL) se logran sea por posicionado tipo "cama" de las FL en un molde de inyección o mediante la sujeción con un marco externo o bien depositando el agente ligante sobre las FL y acomodando las fibras en un soporte inerte. Se somete el conjunto: soporte, fibras y ligante a un tratamiento térmico, después del cual las FL quedan pegadas entre sí, tal que la preforma puede desprenderse de dicho soporte.

Otra manera de preparar preformas de fibras largas es mediante el empaquetamiento, sobre el metal o aleación metálica que constituirá la matriz en el molde, de recortes de telas tejidas partiendo de tales fibras largas.

El proceso de inyección en este trabajo se realiza ubicando la preforma porosa, o bien volcando las fibras individuales, en la base de un molde, luego se dispone el metal sólido en una cantidad calculada basado en el volumen a inyectar y se cierra el molde. Este se ubica en un horno, donde en caso necesario se puede hacer vacío, y a su vez se conectan al molde mecanismos externos para aplicar la presión necesaria. Una vez caliente, se aplica presión forzando al metal a llenar el espacio poroso y finalmente se enfría el sistema con o sin presión exterior, endureciendo o solidificando, si se trata de metal en estado fundido, la matriz inmersa en la pluralidad de fibras, dando el MMC.

Respecto a la Figura 2 los componentes son: (1) pistón



superior, (2) es la camisa del molde, (3) la aleación a suplementar la inyección, la cual no es absolutamente necesaria, (4) disco de aleación ranurado y con las fibras largas ya ubicadas en las ranuras, (5) es una vista en perspectiva del disco ranurado de aleación con las fibras y (6) es el pistón inferior fijo. Excepto el metal y fibras el material preferido del molde es grafito, aunque a las temperaturas de metal en estado pastoso también puede emplearse fundición gris sola o recubierta con nitruro de boro o papel de grafito.

En cuanto a la Figura 3 los componentes son: (1) pistón superior que aplica la presión exterior y también mantiene la forma de caño al MMC, (2) molde exterior (materiales como para Ejemplo 9), (3) caño de metal o de aleación metálica roscado en su interior y con fibras largas según el perfil de la rosca y (4) es la base del molde. Se puede observar una vista en perspectiva de la pieza final obtenida en este molde.

Otra posibilidad consiste en adosar el molde en la cavidad de salida de una máquina inyectora estándar e inyectar el metal en estado pastoso o líquido en el espacio poroso de la preforma, ahora a una temperatura sensiblemente inferior a la del metal. La selección de uno u otro método, preforma caliente o no, depende del daño que el metal pueda ocasionar en caliente a las fibras y esto a su vez depende de las composiciones de las fibras y aleaciones.

Los siguientes ejemplos de realización del método de esta invención para la obtención de materiales de matriz metálica por inyección vienen a describir el alcance de la



misma sin que por ello lo limiten en manera alguna.

EJEMPLOS

i) Obtención de MMC con fibras cortas (FC):

Ejemplo 1:

Se utilizó una preforma integrada por fibras cortas (FC) de alúmina con un 3% de sílice (Saffil, de ICI, Reino Unido), con densidad aparente de $0,65 \text{ g/cm}^3$, la que fue ubicada en un molde cilíndrico, con pistones superior e inferior de grafito de alta densidad y ambos de diámetro exterior igual al diámetro interno del molde cilíndrico, y sobre ella se apoyó un disco de magnesio puro. La inyección se realizó a 710°C , en vacío, con presión exterior de $1.883,02 \text{ kPa}$. La solidificación, forzada por enfriamiento, se realizó sin presión exterior. El ciclo presión/desplazamiento fue realizado y registrado en un equipo de ensayo universal MTS.

La preforma se logró ligando las FC con un gel-óxidos de composición en % en peso siguiente: 64 SiO_2 . $24 \text{ B}_2\text{O}_3$. $7 \text{ Li}_2\text{O}$. $5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, de acuerdo a los siguientes pasos: i) formulación de una solución líquida con alcóxidos metálicos: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Li}(\text{OtC}_4\text{H}_9)$ y $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)$, para dar la composición de óxidos anterior, y disueltos en varios alcoholes/solventes orgánicos compatibles; ii) agregado de H_2O / CH_3OH para iniciar las reacciones de policondensación de líquido i) y iii) mezclado de fibras cortas con cantidades de ii) para dar 1 - 5 % de óxido ligante y calentado a 50°C hasta que la mezcla solidifique mediante gelificación. Finalmente, se secó la mezcla a 80°C y se la presinterizó a $600 - 850^\circ\text{C}$, en aire en este caso, en un cuerpo de alta porosidad (15-95



% en porosidad) apto para la inyección anterior. Otra manera de realizar tales preformas es mediante el agregado de soluciones coloidales de sílice en vez de la composición borosilicato anterior, y subsecuente tratamiento similar al anterior. También puede agregarse ligante orgánico a la FC y someter el sistema a un prensado axial y posterior sinterizado, pero a mayores temperaturas, para que las fibras se liguén entre sí, obteniéndose un cuerpo de alta porosidad.

Ejemplo 2:

Inyección de preformas obtenidas como en el Ejemplo 1 con aluminio puro, a 800 °C, en vacío y a una presión de 1.569,18 kPa y posterior solidificación sin presión exterior.

Ejemplo 3:

Inyección como en el Ejemplo 2 pero con aluminio dopado con cantidades menores al 0,1 % de titanio y silicio para refinar los granos de aleación; la inyección de efectuó a 807 °C, en vacío y a 2.196,86 kPa.

Comentario: al registrar los ciclos de presión realizados se pueden extraer conclusiones sobre las interacciones metalúrgicas entre fibras y aleaciones durante el proceso de inyección propuesto. En los Ejemplos 2 y 3 se percibe la necesidad de presión adicional para inyectar la aleación de Al con Ti y Si, en la misma preforma, respecto al Al puro del Ejemplo 2. Por otro lado, se logra inyectar Mg puro, a una presión equivalente a la correspondiente a Al puro, a temperaturas muy inferiores (710 °C) para el Ejemplo 1 en comparación con los 800 °C para el Ejemplo 2. Debe notarse que a 700 °C no es posible inyectar Al puro completamente



en tales preformas. Estas observaciones son coherentes con las mojabilidades diferentes de tales fibras con estos metales, y con las diferentes viscosidades de los distintos metales a las temperaturas de inyección.

Ejemplo 4:

Se inyectó con aleación de Al - 5 % Mg, en vacío, a 722 °C y a 2.353,77 kPa, un pedazo de lana de fibras refractarias de aluminosilicato (Duraboard, de Carborundum, U.S.A.), precompactada en el mismo molde de inyección. La solidificación se efectuó con presión exterior. El MMC posee en su parte inferior las fibras y en la superior solamente aleación; la densidad del MMC obtenido es de 2,79 g/cm³. El molde utilizado es el descrito en la Figura 1.

Ejemplo 5:

Inyección de preformas de Saffil (d=0,5 g/cm³) con Al - 5 % Mg a 710 °C, en vacío, a 8.238,21 kPa, utilizando el molde empleado en el Ejemplo 4. La densidad del MMC fue de 2,78 g/cm³.

Ejemplo 6:

Inyección de una preforma de Saffil de densidad 0,32 g/cm³, con forma de anillo, utilizándose un molde como en el Ejemplo 4 con alma circular de grafito en el centro de la preforma (7) según la Figura 1, utilizándose al efecto una aleación de Al - 5 % Mg, en vacío, a 684 °C y 2.648,00 kPa.

Comentario: relativo a los Ejemplos 4 a 6 se nota la enorme influencia de la porosidad y del tamaño de poros interconectados de la preforma en la presión de inyección. El molde de inyección propuesto (Figura 1) resuelve el problema del desgaste en el grafito durante la remoción de



la muestra de MMC obtenida.

ii) Obtención de MMC con fibras largas (FL):

Ejemplo 7:

En molde de grafito como en el Ejemplo 1 se ubicó sobre el pistón base un conjunto de diez láminas de telas de carburo de silicio (Nicalon, de Nippon Carbon, Japón) y una placa de aluminio y se inyectó el metal a 683 °C, en vacío y a 392,30 kPa.

Ejemplo 8:

Inyección como la realizada en el Ejemplo 7 donde las telas de Nicalon fueron recubiertas previamente con níquel con un espesor de capa de $\sim 4 \mu\text{m}$, a 685 °C, en vacío y a una presión exterior de 294,2 kPa.

El depósito de Ni fue hecho en forma electrolítica, con una solución acuosa de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y H_3BO_3 como electrolito, con una densidad de corriente de 0,5-5 A/dm² a una temperatura del baño de 50°C.

Depósitos similares de cobre, plata, etc., son también de interés para regular la interacción entre las fibras y la aleación metálica a altas temperaturas.

En el caso de fibras no conductoras de la electricidad, como aquellas basadas en alúmina, se pueden aplicar procesos de deposición que no impliquen el pasaje de corriente (como el proceso "electroless"). Se obtienen capas de níquel adherido a la alúmina mediante i) inmersión de las fibras en solución de 40 g/dm³ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 40 g/dm³ HCl (concentrado) por 300 segundos a 20 °C y luego en una solución de 0,5 g/dm³ PdCl_2 + 10 g/dm³ HCl (concentrado) por 120 segundos a 20 °C y a continuación ii) inmersión, por 3.600 segundos a 90 °C, en solución 40 g/dm³ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 20



g/dm^3 citrato de sodio + 10 g/dm^3 ácido láctico + 2 g/dm^3 $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ (dimetilaminoborano) + NH_4OH para ajustar el pH a 6,0.

Comentario: en los Ejemplos 7 y 8 se nota que las telas, al tener una trama amplia, se inyectan a bajas presiones y que los recubrimientos con níquel modifican la mojabilidad favoreciendo la inyección, la cual se pudo lograr a presiones más bajas.

Ejemplo 9:

Se maquinaron ranuras paralelas en un disco de aleación de Al - 5 % Mg y se dispusieron fibras largas de SiC aluminizadas en dichas ranuras y se insertó el conjunto en el molde según la Figura 2 y se lo cerró con el pistón superior. Luego se introdujo el molde en un reactor para ensayos SC y en caliente a 550°C con el metal en estado pastoso se aplicó una presión de 4.903,70 kPa por 180 segundos, con lo cual se formó un compuesto MMC laminar con una capa de fibras orientadas unidireccionalmente.

Ejemplo 10:

Proceso similar al Ejemplo 9, con la diferencia que las fibras se alojaron en una rosca efectuada en la parte interna de un caño de aleación de Al - 5 % Mg. El pistón superior, según se muestra en la Figura 3, cerró la parte interna del tubo y a 550°C con el metal en estado pastoso se aplicó una presión de 3.922,96 kPa por su parte superior incorporando el mencionado caño a las fibras largas ubicadas en forma helicoidal.



REIVINDICACIONES

1) Un método para preparar un material compuesto de matriz metálica que comprende fibras infusibles ocluidas dentro de la matriz metálica, CARACTERIZADO porque comprende las etapas de:

A) obtener una preforma de alta porosidad en el rango de entre 15 y 95 % en volumen, mediante la aglomeración de fibras cortas o fibras largas, elegidas de entre compuestos basados en alúmina, silicatos aluminosos como mullita y sillimanita, carburo de silicio, nitruro de silicio, titania (óxido de titanio), circonia (óxido de circonio), carbono o derivados refractarios, con un agente ligante seleccionado del grupo consistente en gel-óxido $64\text{SiO}_2-24\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Li}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3$, vidrio borosilicato, cerámicos de silicato, alcóxidos de Ti-P-Na o Si-B-Li-Al, el cual une las fibras entre sí, y cuya superficie es regulada mediante la deposición sobre las fibras de la preforma para proveer una interfase fibra/matriz metálica adecuada; y

B) inyectar en un molde adecuado con pistón refrigerado y en forma completa la preforma obtenida según la etapa A) con un metal, o bien una aleación del mismo, elegido de entre el grupo formado por: Al, Cu, Mg, Ti, Li, Fe y Ni, los que pueden incluir Si, en estado pastoso o fundido a una temperatura adecuada para lograr dicho estado pastoso o fundido según sea el metal o aleación metálica elegida, a presiones en el rango de 294,2 kPa a 196.147,89 kPa y bajo condiciones de atmósfera controlada para obtener dicho compuesto de matriz metálica.



2) El método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque la etapa A) para obtener dicha preforma comprende las subetapas de:

a) preparar una solución madre de un alcóxido de silicio, boro, aluminio y litio, disuelta en un solvente orgánico compatible para dar una composición de óxidos finales en el sistema del tipo: $64\text{SiO}_2-24\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Li}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3$;

b) incorporar a la solución madre a) agua y CH_3OH (solvente alcohólico), para iniciar las reacciones de policondensación de la solución resultante y solidifique mediante gelificación;

c) agregar la solución b) a una masa de fibras cortas elegidas de entre el grupo formado por: fibras basadas en alúmina, silicatos aluminosos como mullita y sillimanita, carburo de silicio, nitruro de silicio, titanía (óxido de titanio), circonia (óxido de circonio), carbono o derivados refractarios, de tal forma que la cantidad total de óxidos presentes en b) se encuentra en el rango de entre 1 y 5% de la masa total de fibras, homogeneizar el conjunto en un volumen determinado por la cantidad de b) y dejar que gelifique a una temperatura predeterminada de 50°C ; y

d) secar la mezcla a 80°C en un medio adecuado hasta obtener una preforma y presinterizar dicha preforma a una temperatura entre 600°C y 850°C en una atmósfera controlada, para obtener un cuerpo de alta porosidad, la cual se encuentra en un rango de entre 15 y 95% en volumen.

3) El método de acuerdo con la reivindicación 2, CARACTERIZADO porque en el paso c), luego de homogeneizar la masa de fibras cortas/solución b) y durante el proceso



de gelificación, dicha masa se vuelca, adicionalmente, en un molde con base porosa, a través de la cual puede extraerse por gravedad o bien aplicando vacío parte del líquido b) sobrante y, posteriormente, se aplica un pistón superior mediante el cual se compacta la masa fibras/líquido b) hasta valores seleccionados de densidad aparente del preformado.

4) El método de acuerdo con la reivindicación 2, CARACTERIZADO porque en el paso d) el sinterizado se efectúa en aire para fibras de óxidos, y tal que la temperatura de sinterizado máxima puede alcanzar los 850 °C;

5) El método de acuerdo con la reivindicación 2, CARACTERIZADO porque en el paso d) el sinterizado se efectúa en atmósfera controlada para fibras de carbono o de carburo de silicio, y tal que la temperatura de sinterizado máxima pueda alcanzar los 850 °C.

6) El método de acuerdo con la reivindicación 2, CARACTERIZADO porque, adicionalmente, el preformado poroso es recubierto en forma interna y externa con metales como Ni, carburos y óxidos a fin de facilitar el proceso de inyección por reducción de la presión externa necesaria para introducir el metal o aleación metálica en el espacio poroso de tales preformas y regular de esta forma la interfase fibra/metal o aleación metálica de la matriz.

7) El método de acuerdo con la reivindicación 6,



CARACTERIZADO porque el recubrimiento con óxidos sobre fibras en preformados, se realiza de acuerdo a los siguientes pasos:

- a) preparar una solución madre de alcóxido de silicio de fórmula $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, y un alcóxido de un elemento elegido de entre: boro, aluminio, litio;
- b) agregar a la solución madre a) agua y CH_3OH , para iniciar las reacciones de policondensación de la solución resultante hasta que la mezcla solidifique mediante gelificación;
- c) sumergir los preformados en solución b) y luego de un tiempo dado se vuelca el líquido;
- d) secar el preformado y someter a una sinterización en atmósfera controlada hasta al menos 850°C con el fin de consolidar la capa depositada.

8) El método de acuerdo con la reivindicación 7, CARACTERIZADO porque dicha atmósfera es inerte si se trata de preformados de fibras basadas en carbono o carburo de silicio.

9) El método de acuerdo con la reivindicación 2, CARACTERIZADO porque cuando se emplean fibras largas, tejidas, se realiza un cuerpo con dichas fibras, para lo cual puede emplearse adicionalmente un alma rígida, dicho cuerpo o bien dicho conjunto fibras/alma rígida se sumerge en la subetapa c) en la solución del paso b), para luego extraerlo y una vez gelificado continuar con el paso d), y donde el alma rígida es extraída o bien antes de dicho paso d) o bien antes o después, de la etapa B).



10) El método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha etapa B) que consiste en inyectar la preforma obtenida según dicha etapa A) con metal o aleación metálica bajo condiciones de atmósfera controlada comprende además las siguientes subetapas:

e) disponer la preforma obtenida en la etapa A) en un molde, de diseño adecuado según la pieza a obtener, cerrado en su parte inferior y, sobre ella, agregar una cantidad de metal o aleación metálica y llevar el conjunto a una temperatura adecuada para que dicho metal o aleación metálica adquiriera un estado pastoso o fundido;

f) cerrar el molde con un pistón presurizante, dotado de sistema de enfriamiento para producir un cierre muy efectivo al escape de dicha aleación metálica o metal del interior del molde de infiltración;

g) desplazar dicho pistón transmitiendo una presión en el rango de 9.800 kPa a 196.147,89 kPa sobre el metal o aleación metálica en estado pastoso o fundido y, de esa manera, forzar a dicho metal o aleación metálica a penetrar en el espacio poroso de dicha preforma; y

h) enfriar el sistema bajo la acción de la presión anterior, despresurizar dicho sistema y extraer dicho compuesto de matriz metálica por la parte superior o inferior del molde.

11) El método de acuerdo con la reivindicación 10, CARACTERIZADO porque dicha etapa B) se realiza bajo vacío para evitar la oxidación del componente metálico.



12) El método de acuerdo con la reivindicación 10, CARACTERIZADO porque dicha etapa B) se realiza bajo una atmósfera controlada inerte para evitar la oxidación del componente metálico.

13) El método de acuerdo con la reivindicación 10, CARACTERIZADO porque para conformar un cuerpo de material compuesto de matriz metálica se selecciona un molde diseñado de tal forma que al aplicar presión la superficie entre pistón y molde no se daña, dicho molde comprende un cuerpo de fundición gris, de sección geométrica definida de acuerdo con la sección del producto final requerida; una camisa principal interna a un cuerpo de grafito de alta densidad, cuya sección será según la sección del producto final requerida; una base interna a dicha camisa, de grafito denso, ubicada en la parte inferior del molde y un elemento presurizante o pistón/camisa, de grafito denso, e interiormente a dicho molde se dispone una preforma y un metal o aleación metálica para ser inyectada dentro de la misma.

14) El método de acuerdo con la reivindicación 10, CARACTERIZADO porque para conformar placas de material compuesto de matriz metálica se selecciona un molde diseñado de tal forma que al aplicar presión la superficie entre pistón y molde no se daña, dicho molde comprende un cuerpo que permite alojar en su interior una placa de metal o aleación metálica que presenta ranuras en una disposición tramada seleccionada sobre su superficie para alojar fibras largas y la temperatura del conjunto se eleva hasta que el



metal adquiere una consistencia pastosa para ser inyectada dentro de las mismas.

15) El método de acuerdo con la reivindicación 10, CARACTERIZADO porque para conformar anillos o tubos de material compuesto de matriz metálica se selecciona un molde diseñado de tal forma que al aplicar presión la superficie entre pistones y molde no se daña, dicho molde comprende un cuerpo que permite alojar en su interior un tocho de metal o aleación metálica que presenta ranuras circulares en una disposición seleccionada sobre su superficie interior para alojar fibras largas y la temperatura del conjunto se eleva hasta que el metal adquiere una consistencia pastosa para ser inyectada dentro de las mismas.

16) El método de acuerdo con la reivindicación 10, CARACTERIZADO porque cuando se emplean fibras cortas comprende, adicionalmente, la subetapa i) de someter el material compuesto de matriz metálica a forja, extrusión o laminación con el fin de orientar las fibras cortas y mejorar la dureza del material.

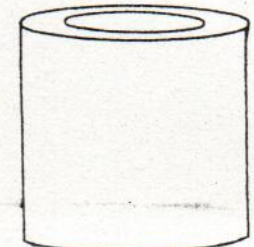
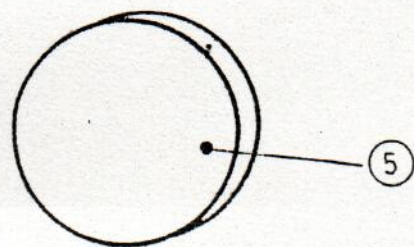
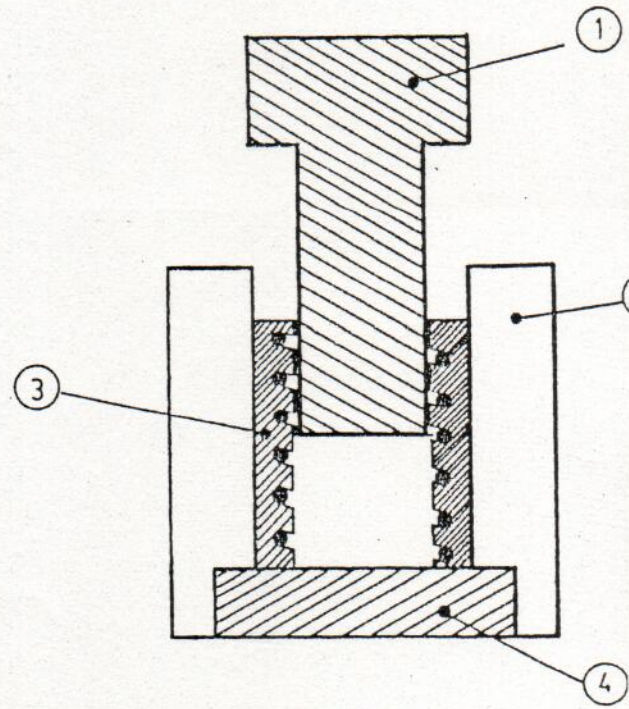
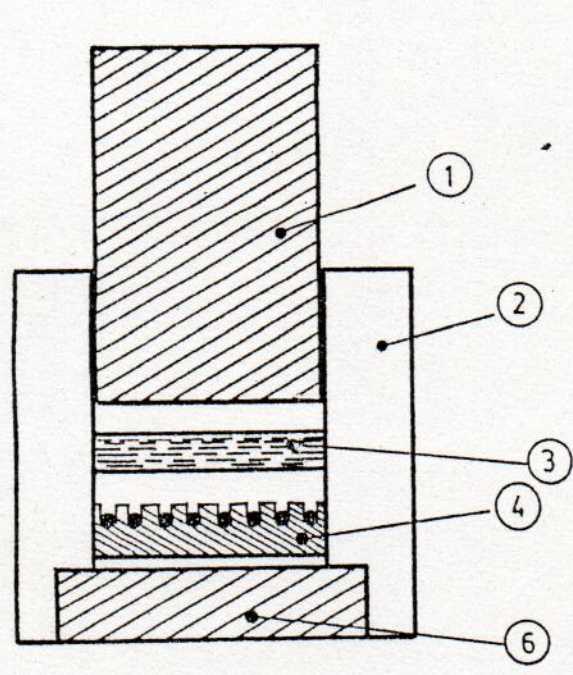
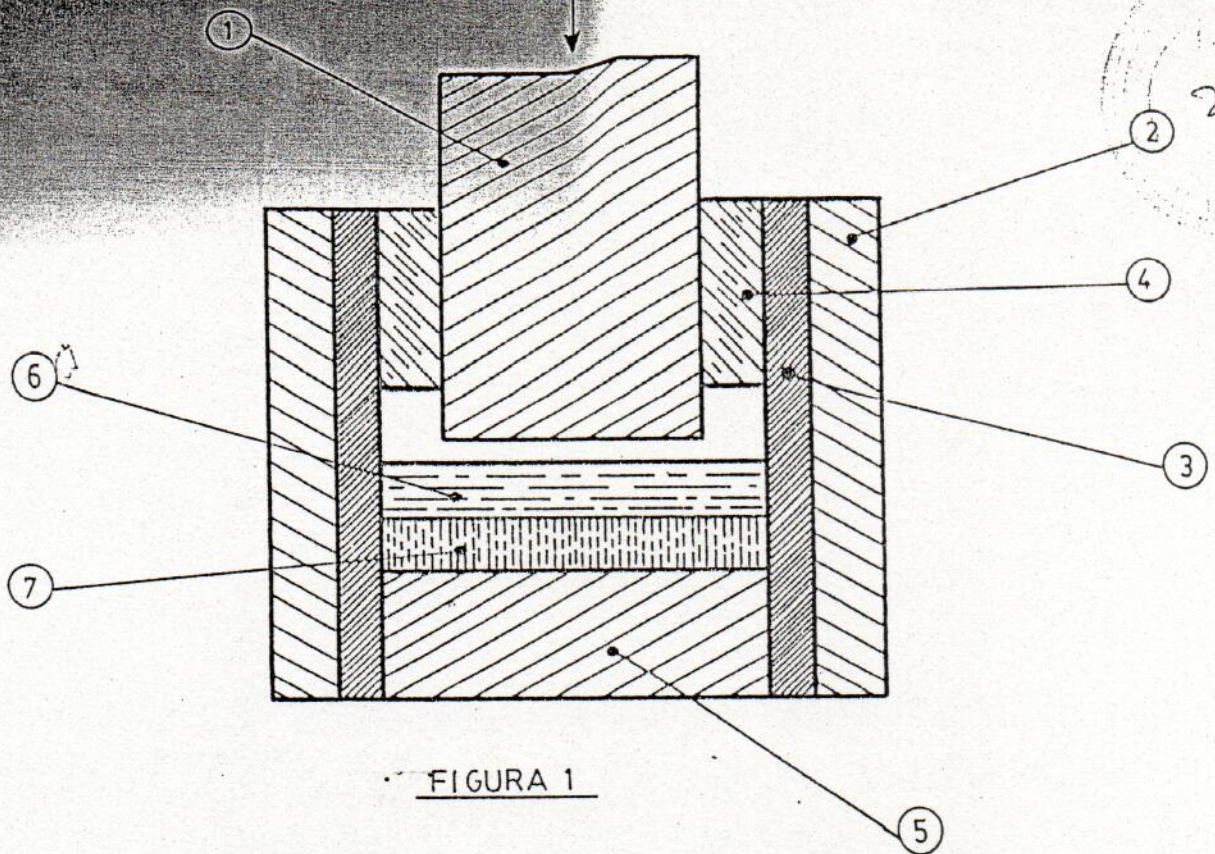
RESUMEN

Un método para preparar un material compuesto de matriz metálica que comprende fibras infusibles ocluidas dentro de la matriz metálica, que comprende las etapas de:

A) obtener una preforma de alta porosidad en el rango de entre 15 y 95 % en volumen, mediante la aglomeración de fibras cortas o fibras largas, elegidas de entre compuestos basados en alúmina, silicatos aluminosos como mullita y sillimanita, carburo de silicio, nitruro de silicio, titania (óxido de titanio), circonia (óxido de circonio), carbono o derivados refractarios, con un agente ligante seleccionado del grupo consistente en gel-óxido $64\text{SiO}_2-24\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Li}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3$, vidrio borosilicato, cerámicos de silicato, alcóxidos de Ti-P-Na o Si-B-Li-Al, el cual une las fibras entre sí, y cuya superficie es regulada mediante la deposición sobre las fibras de la preforma para proveer una interfase fibra/matriz metálica adecuada; y

B) inyectar en un molde adecuado con pistón refrigerado y en forma completa la preforma obtenida según la etapa A) con un metal, o bien una aleación del mismo, elegido de entre el grupo formado por: Al, Cu, Mg, Ti, Li, Fe y Ni, los que pueden incluir Si, en estado pastoso o fundido a una temperatura adecuada para lograr dicho estado pastoso o fundido según sea el metal o aleación metálica elegida, a presiones en el rango de 294,2 kPa a 196.147,89 kPa y bajo condiciones de atmósfera controlada para obtener dicho compuesto de matriz metálica.

Los materiales compuestos obtenidos de acuerdo con el método descripto pueden presentar: la forma de una placa, un tocho, un anillo o un tubo.



LA PRESENTE DOCUMENTACI
CONSTA DE 25 FOJAS ES COPIA
FIEL DE LA QUE OBRA EN LA
ADMINISTRACION NACIONAL
PATENTES.
BUENOS AIRES, 23/06/2003



REPUBLICA ARGENTINA

INSTITUTO NACIONAL
DE LA
PROPIEDAD INDUSTRIAL

- (10) PATENTE DE INVENCION
(11) RESOLUCION NUMERO : AR255870V1
(24) FECHA DE RESOLUCION : 23/06/2003
(--) FECHA DE VENCIMIENTO : 23/06/2018
(21) ACTA NUMERO : P326820
(22) FECHA DE PRESENTACION : 09/12/1993
(51) INT.CL.7 :C22C 1/09 B22F 3/12
(30) PRIORIDAD CONVENIO DE PARIS
(54) TITULO : METODO PARA PREPARAR UN MATERIAL COMPUESTO DE MATRIZ METALICA QUE COMPRENDE FIBRAS INFUSIBLES OCLUIDAS DENTRO DE LA MATRIZ METÁLICA
(71) TITULAR :
GONZALEZ OLIVER, CARLOS JULIAN ROSENDO
STUKE , RAUL
---- CON RESIDENCIA EN :
CENTRO ATOMICO BARILOCHE AV.E.BUSTILLO,KM9,5, BARILOCHE, Pais
AR
CENTRO ATOMICO BARILOCHE AVDA. E. BUSTILLO KM 9,5, BARILOCHE,
Pais AR
(74) AGENTE: 607
- 