

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 004 343**

51 Int. Cl.:

C22C 21/02 (2006.01)

C22C 21/04 (2006.01)

C22F 1/043 (2006.01)

B22D 21/00 (2006.01)

B22D 21/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2021** **PCT/US2021/014177**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.07.2021** **WO21150604**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2021** **E 21704681 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2024** **EP 4093894**

54 Título: **Aleaciones de aluminio moldeadas en matriz para componentes estructurales**

30 Prioridad:

22.01.2020 US 202062964554 P

19.10.2020 US 202063093608 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2025

73 Titular/es:

TESLA, INC. (100.00%)

1 Tesla Road

Austin, TX 78725, US

72 Inventor/es:

STUCKI, JASON;

PATTINSON, GRANT;

HAMILL, QUINLIN;

PRABHU, AVINASH;

PALANIVEL, SIVANESH y

LOPEZ-GARRITY, OMAR

74 Agente/Representante:

ARAUJO EDO, Mario

ES 3 004 343 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

Aleaciones de aluminio moldeadas en matriz para componentes estructurales

Antecedentes

La presente invención se refiere a composiciones de aleación que comprenden aleaciones de aluminio. Más específicamente, la presente invención se refiere a aleaciones de aluminio con resistencia, ductilidad y colabilidad mejoradas para aplicaciones de alto rendimiento, incluyendo piezas de automóvil. La presente invención se refiere, además, a un artículo de automóvil que comprende dicha composición de aleación y a un procedimiento para preparar la aleación.

Descripción de la técnica relacionada

Las aleaciones de aluminio moldeadas comerciales para determinadas aplicaciones, por ejemplo, componentes estructurales dentro de una carrocería de vehículo eléctrico, generalmente requieren tanto alta resistencia como ductilidad. Resulta deseable formar dichas piezas mediante un procedimiento de fundición, de manera que las piezas puedan moldearse rápida y fiablemente, tal como mediante un procedimiento de moldeo en matriz a alta presión. Tras el moldeo, las aleaciones adecuadas deben mantener sus propiedades estructurales en grado suficiente para la aplicación necesaria. Una colabilidad deficiente de la aleación con frecuencia resulta en fisuración en caliente y puede provocar problemas de relleno que normalmente reducen las propiedades mecánicas de la pieza que resulta del procedimiento de fundición. Además, muchos componentes estructurales que se moldean en matriz puede requerir el tratamiento térmico, templado, tratamiento de solución o maduración del componente después de ser moldeado, a fin de mejorar su resistencia o ductilidad. Sin embargo, el tratamiento térmico puede requerir una gran inversión de capital, un largo tiempo de procesamiento y puede provocar una costosa pérdida de rendimiento. Estos problemas pueden verse agravados en tamaños de pieza grandes, que puede resultar complicado pasar por un procedimiento de tratamiento térmico, tal como un procedimiento de templado.

El documento n.º US 2017/107599 A1 describe aleaciones de aluminio sin cobre adecuadas para el moldeo en matriz a alta presión y capaces de endurecimiento por maduración a temperaturas elevadas.

Puede resultar deseable producir aleaciones de aluminio de fundición con elevados límites de elasticidad de manera que las aleaciones no experimenten un fallo fácilmente, a la vez que presenten además suficiente ductilidad. Además, puede resultar deseable producir aleaciones de aluminio de fundición que no requieran un tratamiento térmico.

Descripción resumida

La invención se expone en el juego adjunto de reivindicaciones. Para los fines de resumir la exposición y las ventajas conseguidas respecto a la técnica anterior, se describen en el presente documento determinados objetos y ventajas de la exposición. No puede conseguirse la totalidad de tales objetivos o ventajas en ninguna realización particular. De esta manera, por ejemplo, el experto en la materia reconocerá que la invención puede realizarse o llevarse a cabo de una manera que consiga u optimice una ventaja o grupo de ventajas tal como se enseñan en el presente documento, sin conseguir necesariamente otros objetivos o ventajas tal como pueden enseñarse o sugerirse en el presente documento.

La totalidad de dichas realizaciones pretende estar comprendida dentro del alcance de la invención descrita en el presente documento. Estas y otras realizaciones resultarán fácilmente evidentes al experto en la materia a partir de la descripción detallada siguiente de las realizaciones preferentes en referencia a las figuras adjuntas, en donde la invención no se encuentra limitada a ninguna realización o realizaciones preferentes particulares descritas.

En un aspecto de la invención, se describe una composición de aleación tal como se define en la reivindicación 1. La composición de aleación comprende Si en una proporción de entre aproximadamente 6 % y 11 % de masa; Cu en una proporción de entre aproximadamente 0,3 % y 0,8 % de masa; Mn en una proporción de entre aproximadamente 0,3 % y 0,8 % de masa; Mg en una proporción de entre aproximadamente 0,1 % y 0,4 % de masa; Fe en una proporción máxima de aproximadamente 0,5 % de masa; V en una proporción de entre aproximadamente 0,05 % y 0,15 % de masa; Sr en una proporción de entre aproximadamente 0,01 % y 0,05 % de masa; Ti en una proporción máxima de aproximadamente 0,15 % de masa; Cr en una proporción máxima de aproximadamente 0,03 % de masa, y siendo el resto de Al e impurezas incidentales, en donde las impurezas incidentales son como máximo de aproximadamente 0,1 % de masa, en donde la aleación comprende un límite de elasticidad de por lo menos aproximadamente 130 MPa y un ángulo de flexión de por lo menos aproximadamente 20° para un grosor de sección de 3 mm en estado resultante de la fundición y sin procesamiento adicional.

En algunas realizaciones, la aleación comprende un ángulo de flexión de por lo menos aproximadamente 24° para un grosor de sección de 3 mm en estado resultante de la fundición y sin procesamiento adicional.

Según la invención, la aleación comprende una fracción de volumen de α -Al de por lo menos aproximadamente 90 %.

En algunas realizaciones, la aleación comprende entre aproximadamente 0,03 % de masa y aproximadamente 0,25 % de masa de fases de Mg_2Si . En algunas realizaciones, la aleación comprende entre aproximadamente 0,01 % de masa y aproximadamente 0,9 % de masa de fases de Al_2Cu . En algunas realizaciones, la aleación comprende entre aproximadamente 0,03 % de masa y aproximadamente 0,2 % de masa de fases de $AlCuMgSi$. En algunas realizaciones, la aleación comprende entre aproximadamente 0,3 % de masa y aproximadamente 3 % de masa de fases de $AlFeSi$. En algunas realizaciones, la composición de la aleación comprende, además, Cu y Mg, en la que la proporción de masa de Cu:Mg es de entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 2:1.

En algunas realizaciones, la composición de la aleación comprende:

Si en una proporción de entre aproximadamente 6,5 % y 7,5 % de masa,
Cu en una proporción de entre aproximadamente 0,4 % y 0,8 % de masa,
Mn en una proporción de entre aproximadamente 0,3 % y 0,7 % de masa,
Mg en una proporción de entre aproximadamente 0,1 % y 0,4 % de masa,
Fe en una proporción máxima de aproximadamente 0,4 % de masa,
V en una proporción de entre aproximadamente 0,05 % y 0,15 % de masa,
Sr en una proporción de entre aproximadamente 0,01 % y 0,03 % de masa,
Ti en una proporción máxima de aproximadamente 0,15 %,
Cr en una proporción máxima de aproximadamente 0,03 % de masa, y
siendo el resto de Al e impurezas incidentales.

En algunas realizaciones, la composición de la aleación comprende:

Si en una proporción de entre aproximadamente 6 % y 11 % de masa,
Cu en una proporción de entre aproximadamente 0,3 % y 0,8 % de masa,
Mn en una proporción de entre aproximadamente 0,3 % y 0,8 % de masa,
Mg en una proporción de entre aproximadamente 0,15 % y 0,4 % de masa,
Fe en una proporción máxima de aproximadamente 0,5 % de masa,
V en una proporción de entre aproximadamente 0,05 % y 0,15 % de masa,
Sr en una proporción de entre aproximadamente 0,01 % y 0,05 % de masa,
Ti en una proporción máxima de aproximadamente 0,15 %,
Cr en una proporción máxima de aproximadamente 0,03 % de masa, y
siendo el resto de Al e impurezas incidentales.

Según la invención, las impurezas incidentales constituyen como máximo aproximadamente 0,1 % de masa.

En otro aspecto de la invención, se describe un artículo de automóvil que incluye la composición de aleación tal como se define en la reivindicación 10.

En algunas realizaciones, el artículo de automóvil es una carrocería de automóvil.

En un aspecto de la invención, un procedimiento para preparar una aleación se da a conocer tal como se define en la reivindicación 11.

El procedimiento incluye proporcionar componentes de aleación tal como se definen en la composición de aleación descrita en el presente documento, fundiendo los componentes de la aleación para formar una aleación fundida, y enfriando la aleación fundida para formar una aleación tal como se ha moldeado, en el que la aleación tal como se ha moldeado comprende un límite de elasticidad de por lo menos aproximadamente 130 MPa y un ángulo de flexión de por lo menos aproximadamente 20° para un grosor de sección de 3 mm.

En algunas realizaciones, no se lleva a cabo un procesamiento adicional de la aleación tal como se ha moldeado. En algunas realizaciones, el procedimiento comprende, además, el moldeo en matriz de la aleación fundida. En algunas realizaciones, el moldeo en matriz es moldeo en matriz a alta presión (HPDC, por sus siglas en inglés). En algunas realizaciones, el procedimiento comprende, además, el procesamiento adicional de la aleación tal como se ha moldeado, para formar una aleación procesada. En algunas realizaciones, la etapa de procesamiento adicional se selecciona del grupo que consiste en tratamiento térmico, maduración, tratamiento en solución, acabado superficial y combinaciones de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un gráfico que muestra los ángulos de flexión y límites de elasticidad de numerosas aleaciones comerciales y las aleaciones diana de algunas realizaciones.

La FIG. 2 es un gráfico de columnas que muestra los límites de elasticidad predichos y observados de aleaciones de algunas realizaciones.

La FIG. 3A es un gráfico de ángulos de flexión de fracciones de volumen de aluminio- α para aleaciones de algunas realizaciones.

La FIG. 3B es un gráfico de ángulos de flexión y contenido de magnesio/níquel para aleaciones de algunas realizaciones.

La FIG. 4 es un gráfico de columnas que muestra las longitudes de flujo normalizadas, predichas y observadas, de aleaciones de algunas realizaciones.

La FIG. 5 es un gráfico que muestra ángulos de flexión y límites de elasticidad para aleaciones de algunas realizaciones.

La FIG. 6A es un gráfico de columnas que muestra resultados experimentales de longitudes de flujo y contenido de silicio para aleaciones de algunas realizaciones.

La FIG. 6B es un gráfico lineal que muestra resultados calculados que muestran la relación entre el ángulo de flexión y la fracción molar FCC como función del contenido de silicio para aleaciones de algunas realizaciones.

La FIG. 7 es un gráfico de modelo predictivo que muestra los límites de elasticidad en proporciones de Cu:Mg de 3:1 a diversos porcentajes de masa de magnesio y silicio para aleaciones de algunas realizaciones.

La FIG. 8A es un gráfico que muestra los resultados experimentales del ángulo de flexión para aleaciones de algunas realizaciones que incluyen diversas cantidades de magnesio y estroncio.

La FIG. 8B es un gráfico que muestra los resultados experimentales de límite de elasticidad de tracción y ángulos de flexión para aleaciones de algunas realizaciones con porcentajes de masa variables de cobre y magnesio.

La FIG. 9A es una imagen de una sección transversal de micrografía óptica de una aleación comparativa.

La FIG. 9B es una imagen de una sección transversal de micrografía óptica de una aleación según algunas realizaciones.

La FIG. 10A es una imagen de una sección transversal de micrografía óptica de una aleación de aluminio y silicio.

La FIG. 10B es una imagen de una sección transversal de micrografía óptica de una aleación de aluminio, silicio y estroncio.

Descripción detallada

La presente exposición puede entenderse en referencia a la descripción detallada siguiente. Se señala que, para los fines de la claridad ilustrativa, determinados elementos en diversos dibujos podrían no estar representados a escala, pueden representarse esquemáticamente o conceptualmente, o alternativamente podrían no corresponder exactamente a determinadas configuraciones físicas de realizaciones.

Las realizaciones se refieren a aleaciones de aluminio útiles para crear productos tales como una carrocería de un vehículo o componentes de carrocería. Por ejemplo, el vehículo puede ser un vehículo eléctrico alimentado por un paquete de baterías. En una realización, las aleaciones se crearon para proporcionar suficiente colabilidad, y para proporcionar también un límite de elasticidad y ductilidad relativamente elevados, así como para eliminar la necesidad del posterior tratamiento térmico de la aleación moldeada. Según la invención, la aleación comprende un límite de elasticidad de por lo menos aproximadamente 130 MPa y un ángulo de flexión de por lo menos aproximadamente 20° para un grosor de sección de 3 mm en estado resultante de la fundición y sin procesamiento adicional. Las aleaciones de aluminio comprenden vanadio para proporcionar muchas de dichas mejoras. En otra realización, la aleación de aluminio presenta una proporción de masa específica de cobre a magnesio para proporcionar muchas de dichas mejoras de una aleación con las características deseadas. En una realización, la aleación de aluminio presenta una proporción de masa de Cu:Mg de entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 2:1. Tal como se menciona posteriormente, las aleaciones de aluminio con dichas composiciones se han encontrado que presentan un elevado límite de elasticidad y una elevada ductilidad en comparación con las aleaciones de aluminio disponibles. Tal como se menciona posteriormente, las aleaciones de aluminio se describen en el presente documento mediante el porcentaje de masa (%masa) de los elementos totales y partículas dentro de la aleación, así como propiedades específicas de las aleaciones. Se entenderá que la composición restante de cualquier aleación descrita en el presente documento es aluminio e impurezas incidentales.

Composiciones de aleación de aluminio

La FIG. 1 es un gráfico que muestra ángulos de flexión y límites de elasticidad de numerosas aleaciones comerciales de moldeo en matriz a alta presión (HPDC). Los requisitos mecánicos de la aleación diana en la FIG. 1 se muestra

que son un límite de elasticidad superior a 135 MPa y un ángulo de flexión mayor de 24 grados. Sin embargo, la FIG. 1 muestra que las aleaciones comerciales requieren un tratamiento térmico para cumplir con los requisitos mecánicos necesarios, o no cumplen con los requisitos necesarios.

En cambio, las realizaciones de la exposición se refieren al moldeo de aleaciones de aluminio que presentan tanto un elevado límite de elasticidad como una elevada ductilidad, sin la necesidad de un tratamiento térmico posterior al moldeo. Se ha encontrado que las aleaciones de aluminio presentan un elevado límite de elasticidad y una elevada ductilidad en comparación con las aleaciones de aluminio disponibles comercialmente convencionales. Las aleaciones de aluminio se describen en el presente documento mediante la fracción de masa (%masa) de los elementos totales y partículas dentro de la aleación, así como las propiedades específicas de las aleaciones. Se entenderá que la composición restante de cualquier aleación descrita en el presente documento es aluminio e impurezas incidentales.

Las impurezas pueden encontrarse presentes en los materiales de partida o introducirse en una de las etapas de procesamiento y/o fabricación para crear la aleación de aluminio. Las impurezas incidentales son compuestos y/o elementos que no afectan, o no afectan sustancialmente, a las propiedades materiales de la composición, tales como el límite de elasticidad y la ductilidad, y eliminan la necesidad de un tratamiento térmico. Según la invención, las impurezas incidentales totales son como máximo de aproximadamente 0,1 %masa.

En algunas realizaciones, cada impureza incidental elemental es de como máximo, o es como máximo de aproximadamente 0,1 %masa, 0,05 %masa, 0,01 %masa, 0,005 %masa u 0,001 %masa, o cualquier intervalo de valores entre ellos.

En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende Si en el intervalo de, o de aproximadamente, 6,5 % a 7,5 %masa, Cu en el intervalo de, o de aproximadamente, 0,4 % a 0,8 %masa, Mn en el intervalo de, o de aproximadamente, 0,3 % a 0,7 %masa, Mg en el intervalo de, o de aproximadamente 0,2 % a 0,4 %masa, Fe de como máximo, o como máximo de aproximadamente 0,4 %masa, V en el intervalo de, o como máximo de aproximadamente 0,05 % a 0,15 %masa, Sr en el intervalo de, o como máximo de aproximadamente 0,01 % a 0,03 %masa, Ti de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,15 %masa, Cr de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,03 %masa, siendo la composición restante (en %masa) de Al e impurezas incidentales, en la que las impurezas incidentales máximas son en total de 0,15 % a 0,1 %masa. En algunas realizaciones, cada impureza incidental elemental es aproximadamente, es de como máximo, o es como máximo de aproximadamente 0,05 %masa.

En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende Si en una proporción comprendida en el intervalo de, o de aproximadamente 6,5 % a 11 %masa, Cu en una proporción comprendida en el intervalo de, o de aproximadamente 0,3 % a 0,8 %masa, Mn en el intervalo de, o de aproximadamente 0,3 % a 0,8 %masa, Mg en el intervalo de, o de aproximadamente 0,1 % a 0,4 %masa, Fe de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,5 %masa, V en el intervalo de, o de aproximadamente 0,05 % a 0,15 %masa, Sr en el intervalo de, o de aproximadamente 0,01 % a 0,05 %masa, Ti de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,15 %masa, Cr de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,03 %masa, siendo la composición restante (en %masa) de Al e impurezas incidentales, en las que las impurezas incidentales máximas son en total de 0,1 %masa. En algunas realizaciones, cada impureza incidental elemental es, es aproximadamente, o es como máximo, o es como máximo de aproximadamente 0,05 %masa.

En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende silicio (Si) en una cantidad de, de aproximadamente, de como máximo, o de como máximo aproximadamente 11 %masa, 10 %masa, 9 %masa, 8 %masa, 7 %masa o 6 %masa, o cualquier intervalo de valores entre ellos. En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende cobre (Cu) en una cantidad de, de aproximadamente, de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,8 %masa, 0,7 %masa, 0,6 %masa, 0,5 %masa, 0,4 %masa o 0,3 %masa, o cualquier intervalo de valores entre ellos. En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende magnesio (Mn) en una cantidad de, de aproximadamente, de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,6 %masa, 0,5 %masa, 0,45 %masa, 0,4 %masa, 0,35 %masa o 0,3 %masa, o cualquier intervalo de valores entre ellos. En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende hierro (Fe) en una cantidad de, de aproximadamente, de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,5 %masa, 0,4 %masa, 0,3 %masa, 0,2 %masa, 0,1 %masa, 0,05 %masa o 0,01 %masa, o cualquier intervalo de valores entre ellos. En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende vanadio (V) en una cantidad de, de aproximadamente, de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,1 %masa o 0,05 %masa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende estroncio (Sr) en una cantidad de, de aproximadamente, de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,05 %masa, 0,045 %masa, 0,04 %masa, 0,035 %masa, 0,03 %masa, 0,025 %masa, 0,02 %masa, 0,015 %masa o 0,01 %masa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende titanio (Ti) en una cantidad de, de aproximadamente, de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,15 %masa, 0,14 %masa, 0,13 %masa, 0,12 %masa, 0,11 %masa, 0,10 %masa, 0,09 %masa, 0,08 %masa, 0,07 %masa, 0,06 %masa, 0,05 %masa, 0,04 %masa, 0,03 %masa, 0,02 %masa, 0,01 %masa o 0,005 %masa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende cromo ((Cr) en una cantidad de, de aproximadamente, de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,03 %masa, 0,02 %masa, 0,01 %masa o 0,005 %masa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones,

la composición de aleación de aluminio comprende cada impureza incidental elemental en una cantidad de, de aproximadamente, de como máximo, o de como máximo aproximadamente 0,1 %masa, 0,07 %masa, 0,05 %masa, 0,04 %masa, 0,03 %masa, 0,02 %masa, 0,01 %masa o 0,005 %masa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende un total máximo de impurezas incidentales en una cantidad de, de aproximadamente, de como máximo o de como máximo aproximadamente 0,1 %masa, 0,07 %masa, 0,05 %masa, 0,04 %masa, 0,03 %masa, 0,02 %masa, 0,01 %masa o 0,005 %masa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores.

En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende una proporción de masa de Cu:Mg en una cantidad de, o de aproximadamente 4:1, 3,5:1, 3:1, 2,5:1 o 2:1, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores.

En algunas realizaciones, la fracción en volumen de α -Al de una aleación es, es aproximadamente, es por lo menos o es por lo menos aproximadamente 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 %, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores.

En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende fases de Mg_2Si en, en aproximadamente menos de, o menos de aproximadamente 0,25 %masa, 0,2 %masa, 0,15 %masa, 0,1 %masa, 0,05 %masa, 0,04 %masa o 0,03 %masa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende fases de Al_2Cu en, en aproximadamente, de menos de, o de menos de aproximadamente 0,9 %masa, 0,8 %masa, 0,7 %masa, 0,6 %masa, 0,5 %masa, 0,45 %masa, 0,4 %masa, 0,35 %masa, 0,3 %masa, 0,25 %masa, 0,2 %masa, 0,15 %masa, 0,1 %masa, 0,05 %masa, 0,04 %masa, 0,03 %masa, 0,02 %masa o 0,01 %masa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende fases de $AlCuMgSi$ en, en aproximadamente, en por lo menos, o en por lo menos aproximadamente 0,2 %masa, 0,15 %masa, 0,1 %masa, 0,05 %masa, 0,04 %masa o 0,03 %masa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones, la composición de aleación de aluminio comprende fases de $AlFeSi$ en, en aproximadamente, en menos de, en menos de aproximadamente, en por lo menos, o en por lo menos aproximadamente 3 %masa, 2,9 %, 2,8 %masa, 2,7 %masa, 2,6 %masa, 2,5 %masa, 2,4 %masa, 2,2 %masa, 2 %masa, 1,8 %masa, 1,5 %masa, 1,2 %masa, 1 %masa, 0,9 %masa, 0,8 %masa, 0,7 %masa, 0,6 %masa, 0,5 %masa, 0,45 %masa, 0,4 %masa, 0,35 %masa o 0,3 %masa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores.

Límite de elasticidad de la aleación

En aplicaciones industriales en la que podrían moldearse miles o cientos de miles de piezas de aleación de aluminio, puede requerirse un elevado límite de elasticidad. Tal como se observa en la FIG. 2, se evaluaron los límites de elasticidad predichos y observados de las aleaciones de las realizaciones 1B3, 2F5, 3D2, 3C1, 3I1, 365-3, 365-2, 1B4, 3C3a, 3C3b, 3I3a, 3I3b y 3D3.

El límite de elasticidad de las aleaciones de aluminio descritas en el presente documento es de por lo menos, o de por lo menos aproximadamente 130 MPa. En algunas realizaciones, el límite de elasticidad es, es aproximadamente, es por lo menos o es por lo menos aproximadamente 130 MPa, 135 MPa, 140 MPa, 145 MPa, 150 MPa, 155 MPa, 160 MPa, 165 MPa, 170 MPa, 180 MPa o 200 MPa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones, el límite de elasticidad es, o es aproximadamente 130 MPa, 135 MPa, 140 MPa, 145 MPa, 150 MPa, 155 MPa, 160 MPa, 165 MPa, 170 MPa, 180 MPa o 200 MPa, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores.

Ductilidad de la aleación

Debe considerarse la ductilidad de la aleación metálica de manera que las piezas sean fabricables reproduciblemente mediante la utilización de un procedimiento de moldeo. La ductilidad de una aleación puede medirse mediante el ángulo de flexión y/o el alargamiento de la aleación, aunque resulta preferente el ángulo de flexión.

La FIG. 3A es un gráfico de los ángulos de flexión y fracciones en volumen del aluminio- α para las aleaciones, y la FIG. 3B es un gráfico de los ángulos de flexión y contenido de magnesio/níquel para algunas aleaciones de algunas realizaciones.

En algunas realizaciones, el ángulo de flexión de una aleación es, es aproximadamente, es por lo menos o es por lo menos aproximadamente 20°, 23°, 25°, 30°, 35°, 40° o 50°, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones, el ángulo de flexión es, o es aproximadamente 20°, 23°, 25°, 30°, 35°, 40°, 50° o 60°, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones, el ángulo de flexión se mide con un grosor de sección de 3 mm. Según la invención, el ángulo de flexión se mide utilizando las normas de evaluación VDA238-100.

Rendimiento y fluidez del moldeo en matriz

Además, de suficiente límite elástico y ductilidad durante el moldeo, la aleación de aluminio en estado resultante de la fundición debe proporcionar suficiente fluidez y resistencia a la fisuración en caliente y las grietas por contracción

durante el moldeo en matriz a alta presión (HPDC). A menos que se especifique o contrario, las longitudes de flujo indicadas en el presente documento son bajo condiciones de HPDC. En un procedimiento de moldeo de metales, la aleación metálica debe presentar suficiente fluidez para fluir hacia el interior y llenar todos los detalles complejos del molde. En moldes con canales de molde estrechos y/o largos, resulta necesaria una fluidez suficientemente alta de la aleación para llenar el molde. La FIG. 4 es un gráfico de columnas que muestra las longitudes de flujo normalizadas predichas y observadas bajo condiciones de HPDC de aleaciones de algunas realizaciones.

Se muestra a continuación una fórmula para predecir la longitud de flujo de aleaciones dentro de un moldeo en arena bajo condiciones de HPDC:

$$L_f = \frac{\rho^{0,2}}{(T_{0,65} - T_0)} (H_L + c_p \Delta T)$$

La fisuración en caliente y la formación de grietas por contracción son defectos habituales y catastróficos que se observan durante el moldeo de aleaciones, incluyendo aleaciones de aluminio. Si no se puede evitar la fisuración en caliente en una aleación, no pueden crearse piezas fiables y reproducibles. La fisuración en caliente es la formación de una grieta irreversible mientras la pieza moldeada se encuentra todavía en fundición semisólida. Aunque la fisuración en caliente con frecuencia está asociada al procedimiento de moldeo mismo, asociada a la creación de tensiones térmicas durante la contracción del flujo de fundición durante la solidificación, la termodinámica y microestructura subyacentes de la aleación tienen un papel.

En algunas realizaciones, la aleación presenta una longitud de flujo de moldeo bajo condiciones de HPDC de, de aproximadamente, de por lo menos, o de por lo menos aproximadamente 1,8 m, 1,9 m, 2 m, 2,2 m, 2,5 m, 3 m o 5 m, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores. En algunas realizaciones, la aleación no desarrolla, o no desarrolla sustancialmente, fisuras en caliente y/o grietas por contracción a lo largo de toda la longitud de flujo de fundición.

Resistencia a la corrosión/oxidación

Se espera que los moldeos estructurales presenten durabilidad dentro de entornos exigentes en aplicaciones de automóvil. En algunas realizaciones, las aleaciones en estado resultante de la fundición son resistentes a la corrosión y/u oxidación. La aleación puede presentar un factor de reducción de oxígeno (FRO) con respecto a la cinética del A380 de, de aproximadamente, de como máximo, o de como máximo aproximadamente 2, 1,5, 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 o 0,1, o cualquier intervalo de valores entre dichos valores.

Métodos de procesamiento

En algunas realizaciones, puede prepararse un fundido para una aleación mediante calentamiento de la aleación a una temperatura superior a la de fusión de los componentes de la aleación. A medida que se moldea el fundido y se enfría hasta la temperatura ambiente, las aleaciones pueden irse enfriando a diversas velocidades. Las condiciones de procesamiento pueden crear tamaños de grano más grandes o más pequeños, incrementar o reducir el tamaño y número de precipitados y ayudar a minimizar la segregación en estado resultante de la fundición.

En algunas realizaciones, la aleación se moldea en matriz. En algunas realizaciones, la aleación se moldea en matriz a alta presión (HPDC). En determinadas realizaciones, la aleación de aluminio se moldea sin procesamiento adicional. En algunas realizaciones, la aleación de aluminio en estado resultante de la fundición no se procesa adicionalmente mediante tratamiento térmico y mantiene el límite de elasticidad y ductilidad tal como se ha mencionado anteriormente. En otras realizaciones, la aleación de aluminio en estado resultante de la fundición se procesa adicionalmente. En algunas realizaciones, entre los métodos de procesamiento adicional se incluyen el tratamiento térmico, el maduración, el tratamiento en solución y el acabado de la superficie.

En determinadas realizaciones, una vez el fundido de aleación de aluminio se ha formado, puede moldearse en una matriz para formar un producto o pieza de alto rendimiento. En algunas realizaciones, el producto puede ser una pieza de un automóvil, tal como piezas de la carrocería y/o otros componentes de absorción de impactos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se llevaron a cabo modelos predictivos para calcular los límites de elasticidad y ductilidad (p. ej., el ángulo de flexión) de la fundición de aleación de aluminio sin procesamiento adicional de tratamiento térmico. Se crearon varias composiciones predictivas de aleación de aluminio y se sometieron a ensayo experimental para sus límites de elasticidad y ductilidad en estado resultante de la fundición sin tratamiento térmico, incluyendo las composiciones 3C1, 3C3a, 3C3b, 3C4, 3C5, 3C6, 3C7, 3C8, 3C9 y 3C10. Los resultados de estos ensayos experimentales se muestran en la FIG. 5, que es un gráfico que muestra los ángulos de flexión y límites de elasticidad de las composiciones de aleación 3C1, 3C3a, 3C3b, 3C4, 3C5, 3C6, 3C7, 3C8, 3C9 y 3C10.

ES 3 004 343 T3

Las composiciones elementales en porcentaje de masa de las composiciones de aleación 3C1, 3C3a, 3C3b, 3C4, 3C5, 3C6, 3C7, 3C8, 3C9 y 3C10, en donde el resto de las composiciones es aluminio, se muestran posteriormente, en la Tabla 1. La composición de aleación de aluminio en estado resultante de la fundición de 3C10 se encontró que presentaba un límite de elasticidad de aproximadamente 143 MPa y un ángulo de flexión de aproximadamente 25°, y la composición de aleación de aluminio 3C10 comprendida dentro de las aleaciones 1, 2 y 3 mostradas posteriormente, en la Tabla 2.

Tabla 1

ID de aleación	Composición (%masa)										
	Al	Si	Mg	Mn	Ni	Cu	Fe	Ti	Sn	V	Sr
3C1	Resto	6	-	1	-	0,5	0,2	-	0,05	-	0,03
3C3a	Resto	7	-	0,45	-	0,8	0,2	-	-	-	0,03
3C3b	Resto	7	0,3	0,45	-	0,8	0,2	-	-	-	0,03
3C4	Resto	6,5	0,25	0,35	-	0,75	0,2	0,1	-	0,15	0,03
3C5	Resto	5	0,3	0,35	-	0,9	0,2	0,10	-	0,15	0,03
3C6	Resto	6,5	0,15	0,35	-	0,45	0,2	0,10	-	0,15	0,03
3C7	Resto	6,5	0,15	0,35	0,05	0,45	0,2	0,10	-	0,15	0,03
3C8	Resto	6,5	0,15	0,35	-	0,45	0,2	-	-	0,15	0,03
3C9	Resto	7	0,25	0,35	-	0,5	0,2	0,05	-	0,1	0,03
3C10	Resto	7	0,15	0,45	-	0,8	0,2	0,05	-	0,1	0,03

Tabla 2

Elemento	Aleación 1	Aleación 2	Aleación 3
Al	Resto	Resto	Resto
Si	6,5 % a 7,5 %masa	6 % a 11 %masa	6 % a 11 %masa
Cu	0,4 % a 0,8 %masa	0,3 % a 0,8 %masa	0,3 % a 0,8 %masa
Mn	0,35 % a 0,7 %masa	0,35 % a 0,8 %masa	0,35 % a 0,8 %masa
Mg	0,1 % a 0,4 %masa	0,15 % a 0,4 %masa	0,1 % a 0,4 %masa
Fe	≤0,4 %masa	≤0,5 %masa	≤0,5 %masa
V	0,05 % a 0,15 %masa	0,05 % a 0,15 %masa	0,05 % a 0,15 %masa
Sr	0,015 % a 0,03 %masa	0,015 % a 0,05 %masa	0,015 % a 0,05 %masa
Ti	≤0,15 %masa	≤0,15 %masa	≤0,15 %masa
Cr	≤0,03 %masa	≤0,03 %masa	≤0,03 %masa
Impurezas	0 % a 0,15 %masa	0 % a 0,15 %masa	0 % a 0,15 %masa

Ejemplo 2

Aunque es conocido que un contenido incrementado de silicio reduce la ductilidad de una aleación, bajo las condiciones tradicionales de moldeo en matriz para aleaciones de aluminio, el contenido de silicio es relativamente elevado, de aproximadamente 8 % a 12 % de masa a fin de que presente una fluidez suficiente para la fundición. Ello se debe a que el incremento relativo del calor de fusión atribuido al contenido de silicio permite un incremento de la contribución del calor latente de manera que ese calor pueda retenerse dentro del sistema de aleación al moldearlo, y por lo tanto, la aleación puede retener su fase líquida durante suficiente tiempo para alcanzar suficientes longitudes de moldeo. Sin embargo, no resulta inmediatamente evidente que las mismas concentraciones de silicio sean necesarias para la fluidez cuando la aleación se moldea bajo condiciones de HPDC.

La FIG. 6a es un gráfico de columnas que muestra los resultados experimentales de longitudes de flujo y contenido de silicio para aleaciones de algunas realizaciones bajo condiciones de HPDC a través de un grosor de sección de 3 mm. Se prepararon fundiciones utilizando un aparato de moldeo en matriz de alta presión, de aproximadamente 700 toneladas, y se diseñó una matriz para mantener un frente de flujo uniforme para una pieza de fundición de 3 mm de grosor de hasta 2 m de longitud. Se sometieron a ensayo las diversas aleaciones bajo las mismas condiciones de moldeo y se cuantificó la longitud de flujo de las piezas de fundición.

La FIG. 6A muestra que una composición de aleación con 7,5 % de masa de silicio presentaba una longitud de flujo de aproximadamente 1,4 metros; una composición de aleación con 8,5 % de masa de silicio presentaba una longitud de flujo de aproximadamente 1,45 metros y una composición de aleación con 9,5 % de masa de silicio presentaba una longitud de flujo de aproximadamente 1,45 metros. Tal como se observa, se produce una caída acusada de las ganancias por fluidez de la longitud de flujo para un contenido de Si superior a 7,5 % de masa. Por lo tanto, se determinó que los intervalos de silicio para la composición de la aleación deberían mantenerse superiores a 6 % de

masa para conseguir longitudes de flujo ventajosas, aunque podrían ser inferiores a 11 % de masa (p. ej., 8 % de masa o 7,5 % de masa) para minimizar el efecto de la fase de silicio eutéctica de reducción de la ductilidad. De esta manera, bajo condiciones de HPDC se ha encontrado que el incremento del contenido de silicio, respecto al contenido de silicio bajo condiciones tradicionales de moldeo en matriz, no mejoró necesariamente el crecimiento de la longitud de flujo en un grado elevado. Este hallazgo permitió reducir el contenido de silicio con el fin de conseguir una aleación para el caso de HPDC con longitudes de flujo relativamente más largas y una ductilidad mejorada.

La FIG. 6B es un gráfico de líneas que muestra los resultados calculados que muestran la relación entre el ángulo de flexión y la fracción molar de FCC (es decir, la matriz de aluminio) como función del contenido de silicio para aleaciones de algunas realizaciones. Mientras que la FCC del aluminio es la fase más dúctil presente en la composición de la aleación, la fase eutéctica de silicio es una fase relativamente más frágil. La FIG. 6B muestra dicha relación entre el aluminio y el silicio, en la que el incremento del contenido de silicio de la aleación resulta en una reducción de la fracción molar de FCC y del ángulo de flexión.

Ejemplo 3

La FIG. 7 es un gráfico de un modelo predictivo que muestra los límites de elasticidad a relaciones Cu:M de 3:1 con diversos porcentajes de masa de magnesio y silicio para aleaciones de algunas realizaciones. Aunque se han calculado los incrementos de cobre, magnesio y/o silicio para incrementar los límites de elasticidad de la aleación en parte mediante la formación de precipitados fortalecedores (p. ej., Mg_2Si , Al_2Cu y $AlCuMgSi$), un contenido reducido de aluminio normalmente conduce a una reducción de la ductilidad de la aleación. Sin embargo, la FIG. 7 muestra que las aleaciones dentro de los intervalos composicionales de silicio de las aleaciones 1, 2 o 3 de la Tabla 2 y una relación Cu:Mg de aproximadamente 3:1 (p. ej., de entre 2:1 y 4:1) equilibra cuidadosamente el límite de elasticidad y la ductilidad. Dicha selección de una relación Cu:Mg inesperada y ventajosamente fomenta la formación del precipitado $AlCuMgSi$, que mejora el límite de elasticidad de la aleación sin perjudicar sustancialmente la ductilidad en comparación con otros precipitados (p. ej., Mg_2Si y/o Al_2Cu).

La FIG. 8A es un gráfico que muestra los resultados experimentales de ángulos de flexión para aleaciones de algunas realizaciones que incluyen diversas cantidades de magnesio y estroncio. Tal como se muestra, el contenido de soluto de magnesio y Mg_2Si contribuyen ambos al límite de elasticidad, aunque presentan efectos negativos sobre la ductilidad.

La FIG. 8B es un gráfico que muestra los resultados experimentales de límite de elasticidad a la tracción y ángulos de flexión para aleaciones de algunas realizaciones con porcentajes de masa variables de cobre y magnesio. Tal como se muestra, los resultados de probetas moldeadas de 3 mm concordaron con las predicciones mostradas en la FIG. 7 del efecto de los límites de elasticidad mejorados sobre la reducción de la ductilidad asociada a un contenido incrementado de magnesio.

Ejemplo 4

Las FIGS. 9A y 9B son imágenes de sección transversal de micrografía óptica de una aleación comparativa y una aleación de la presente exposición, respectivamente, en las que las fases indicadas se localizan y se analizan utilizando espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés). La aleación comparativa de la FIG. 9A incluye menos de 0,05 % de masa de vanadio, que está fuera del intervalo de las aleaciones 1, 2 y 3 de la Tabla 2. En la FIG. 9A, la característica 902 es una fase de $AlFeSi(Mn)$ mostrada con una morfología de palca que se encontró que incluía menos de 0,2 % de masa de V, y la característica 904 es una fase de $AlFeSi(Mn+V)$ con morfología globular más favorable para la ductilidad que se encontró que incluía más de 1,2 % de masa de V. El experto habitual en la materia apreciaría que las características morfológicas agudas incrementadas (p. ej., morfológicas de placa) en parte causadas por impurezas de hierro incrementaron la aparición y propagación de grietas en la aleación.

En contraste, la aleación de la FIG. 9B muestra una reducción de las morfológicas de placa, y generalmente muestra la característica 906 de la fase de $AlFeSi(Mn+V)$ con morfología globular más favorable para la ductilidad, que se encontró que incluía más de 1,2 % de masa de V. De esta manera, se muestra que puede utilizarse vanadio y manganeso para reducir la solubilidad de las impurezas de hierro y estabilizar las fases de $AlFeSi(Mn,V)$ que presentan una morfología redondeada. Ello permite que la aleación mantenga un rendimiento de alta ductilidad con tolerancias más altas de Fe.

Ejemplo 5

La FIG. 10A es una imagen de una sección transversal de micrografía óptica de una aleación de aluminio y silicio con 9,5 % de masa de silicio y el resto de aluminio e impurezas incidentales, y la FIG. 10B es una imagen de una sección transversal de micrografía óptica de una aleación de aluminio, silicio y estroncio con 9,5 % de masa de silicio, estroncio añadido y el resto de aluminio e impurezas incidentales. Aunque la FIG. 10A muestra fases eutécticas de silicio con morfológicas agudas que es conocido que reducen la ductilidad, la utilización del modificador de aleación estroncio en la FIG. 10B se muestra que reduce el crecimiento de la fase de silicio y crea una aleación con morfológicas más redondeadas favorables a la ductilidad.

REIVINDICACIONES

1. Composición de aleación, que comprende:
aproximadamente 6 % a 11 %masa de Si,
aproximadamente 0,3 % a 0,8 %masa de Cu,
aproximadamente 0,3 % a 0,8 %masa de Mn,
aproximadamente 0,1 % a 0,4 %masa de Mg,
como máximo aproximadamente 0,5 %masa de Fe,
aproximadamente 0,05 % a 0,15 %masa de V,
aproximadamente 0,01 % a 0,05 %masa de Sr,
como máximo aproximadamente 0,15 %masa de Ti,
como máximo aproximadamente 0,03 %masa de Cr, y
siendo el resto Al e impurezas incidentales, en la que las impurezas incidentales constituyen como máximo
aproximadamente 0,1 %masa,
en la que la aleación comprende un límite elástico de por lo menos aproximadamente 130 MPa y un ángulo
de flexión de por lo menos aproximadamente 20° para un grosor de sección de 3 mm en estado resultante de
la fundición y sin procesamiento adicional, en la que el ángulo de flexión se mide utilizando las normas de
evaluación VDA238-100, y
en donde la aleación comprende una fracción en volumen de α -Al de por lo menos aproximadamente 90 %.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que la aleación comprende un ángulo de flexión de por lo menos
aproximadamente 24° para un grosor de sección de 3 mm en estado resultante de la fundición y sin
procesamiento adicional.
3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la aleación comprende entre
aproximadamente 0,03 %masa y aproximadamente 0,25 %masa de fases de Mg_2Si .
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la aleación comprende entre
aproximadamente 0,01 %masa y aproximadamente 0,9 %masa de fases de Al_2Cu .
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la aleación comprende entre
aproximadamente 0,03 %masa y aproximadamente 0,2 %masa de fases de $AlCuMgSi$.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la aleación comprende entre
aproximadamente 0,3 %masa y aproximadamente 3 %masa de fases de $AlFeSi$.
7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende, además, Cu y Mg, en la que la
relación de masa de Cu:Mg es de entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 2:1.
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:
aproximadamente 6,5 % a 7,5 %masa de Si,
aproximadamente 0,4 % a 0,8 %masa Cu,
aproximadamente 0,3 % a 0,7 %masa Mn,
aproximadamente 0,1 % a 0,4 %masa de Mg,
como máximo aproximadamente 0,4 %masa de Fe,
aproximadamente 0,05 % a 0,15 %masa de V,
aproximadamente 0,01 % a 0,03 %masa de Sr,
como máximo aproximadamente 0,15 %masa de Ti,
como máximo aproximadamente 0,03 %masa de Cr, y
siendo el resto Al e impurezas incidentales, en la que las impurezas incidentales constituyen como máximo
aproximadamente 0,1 %masa, o
aproximadamente 6 % a 11 %masa de Si,
aproximadamente 0,3 % a 0,8 %masa de Cu,
aproximadamente 0,3 % a 0,8 %masa de Mn,
aproximadamente 0,15 % a 0,4 %masa de Mg,
como máximo aproximadamente 0,5 %masa de Fe,
aproximadamente 0,05 % a 0,15 %masa de V,
aproximadamente 0,01 % a 0,05 %masa de Sr,
como máximo aproximadamente 0,15 %masa de Ti,
como máximo aproximadamente 0,03 %masa de Cr, y
siendo el resto Al e impurezas incidentales, en la que las impurezas incidentales constituyen como máximo
aproximadamente 0,1 %masa.
9. Artículo de automóvil que comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la
que el artículo de automóvil es preferentemente una carrocería de automóvil.

- 5
10. Procedimiento para preparar una aleación, que comprende:
proporcionar los componentes de la aleación tal como se definen en la composición de la aleación según cualquiera de las reivindicaciones 1a 8,
fundir los componentes de la aleación para formar una aleación fundida, y
enfriar la aleación fundida para formar una aleación en estado resultante de la fundición,
en el que la aleación en estado resultante de la fundición comprende un límite elástico de por lo menos aproximadamente 130 MPa y un ángulo de flexión de por lo menos aproximadamente 20° para un grosor de sección de 3 mm, en el que el ángulo de flexión se mide utilizando las normas de evaluación VDA238-100.
- 10
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que no se lleva a cabo procesamiento adicional sobre la aleación en estado resultante de la fundición.
- 15
12. Procedimiento según la reivindicación 10, que comprende, además, el moldeo en matriz de la aleación fundida, en el que el moldeo en matriz es preferentemente moldeo en matriz a alta presión.
- 20
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 y 12, que comprende, además, el procesamiento adicional de la aleación en estado de fundición para formar una aleación procesada, en el que la etapa de procesamiento adicional es preferentemente una de entre el grupo que consiste en tratamiento térmico, maduración, tratamiento en solución, acabado de superficie y combinaciones de los mismos.

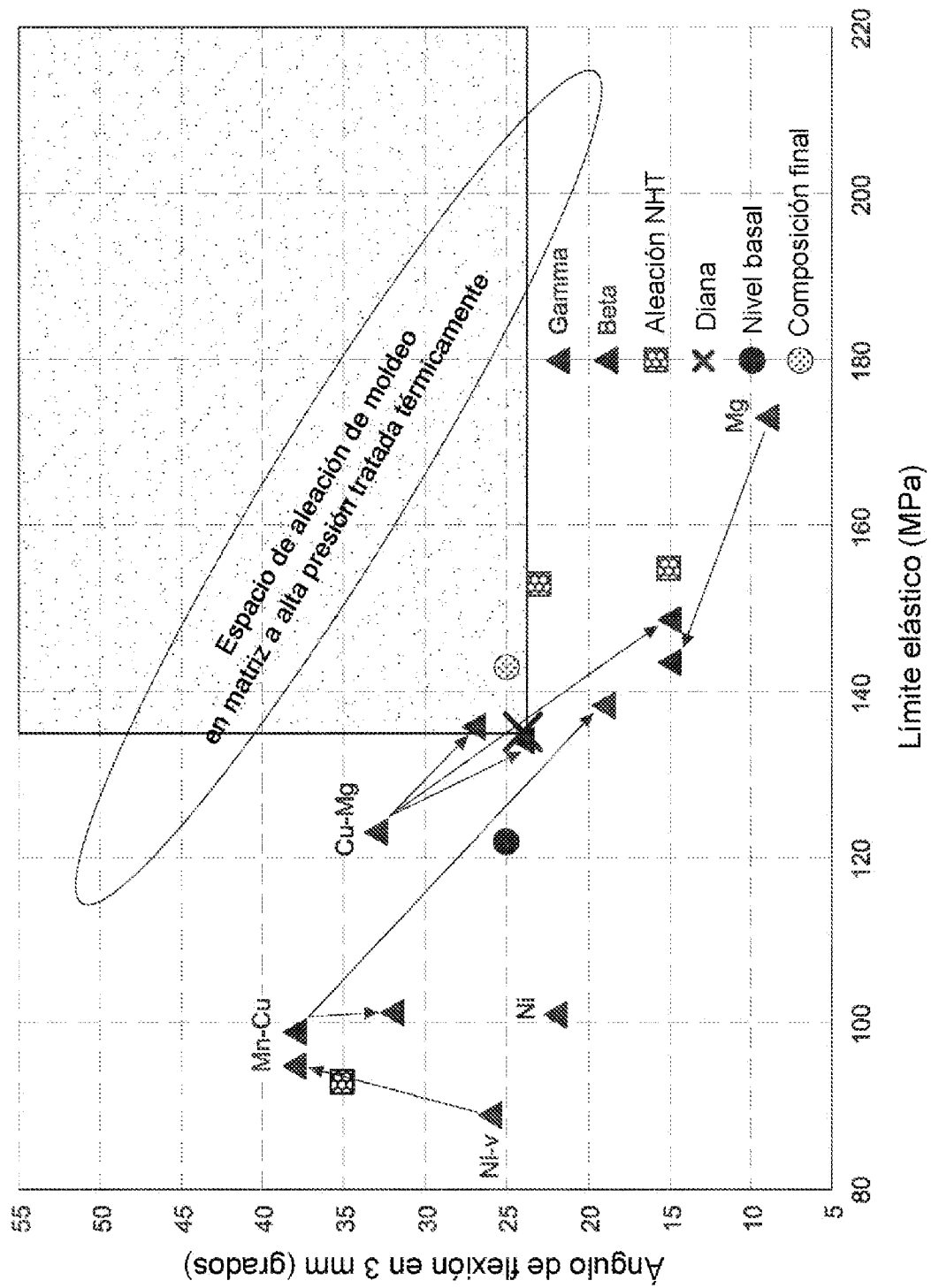


FIG. 1

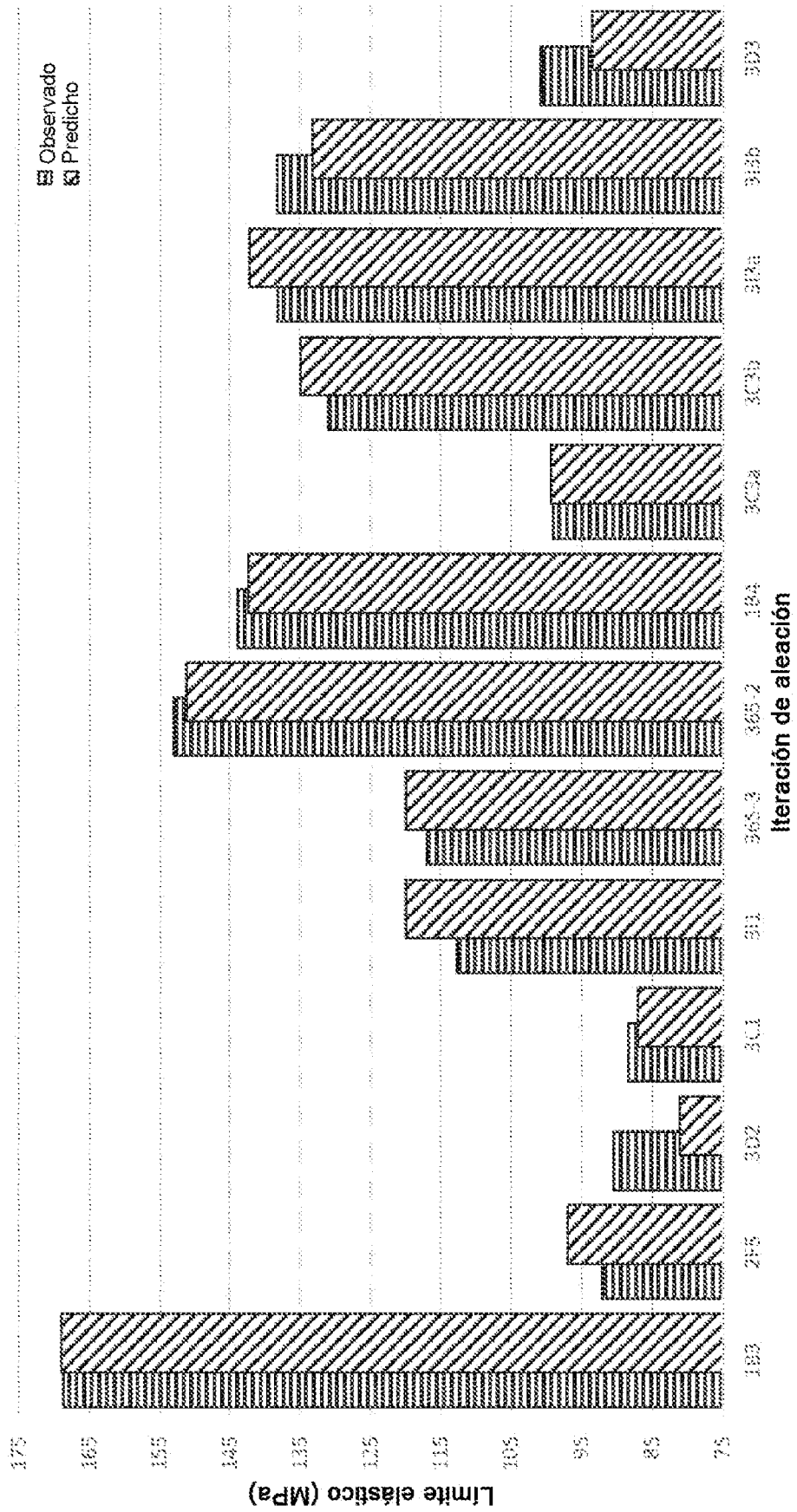


FIG. 2

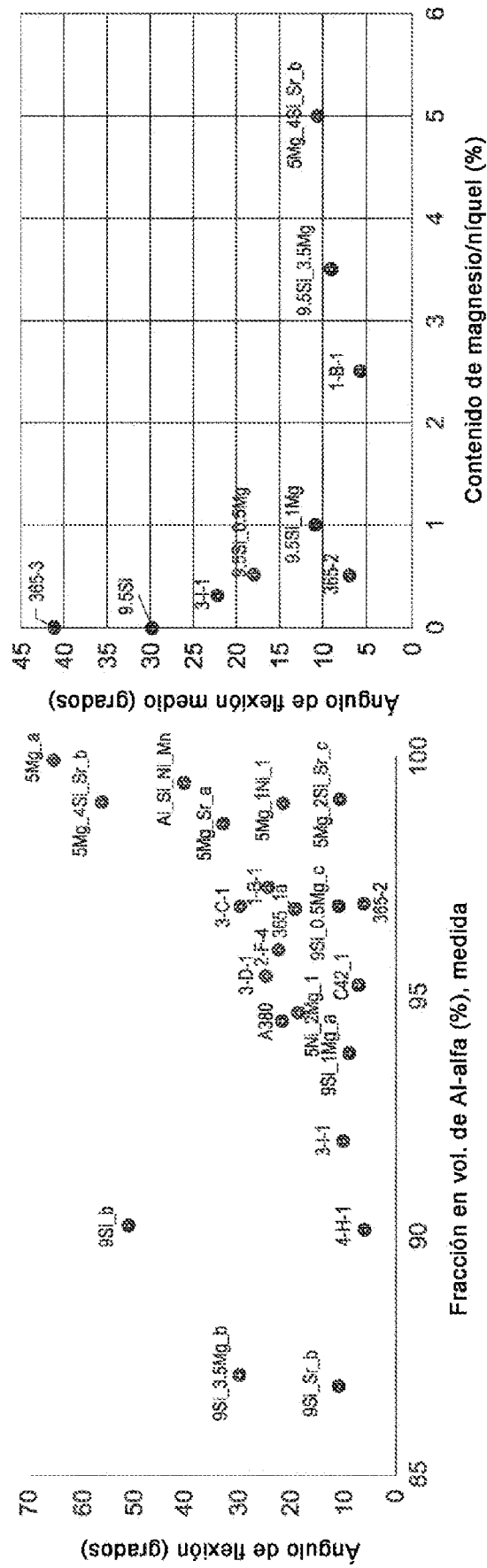
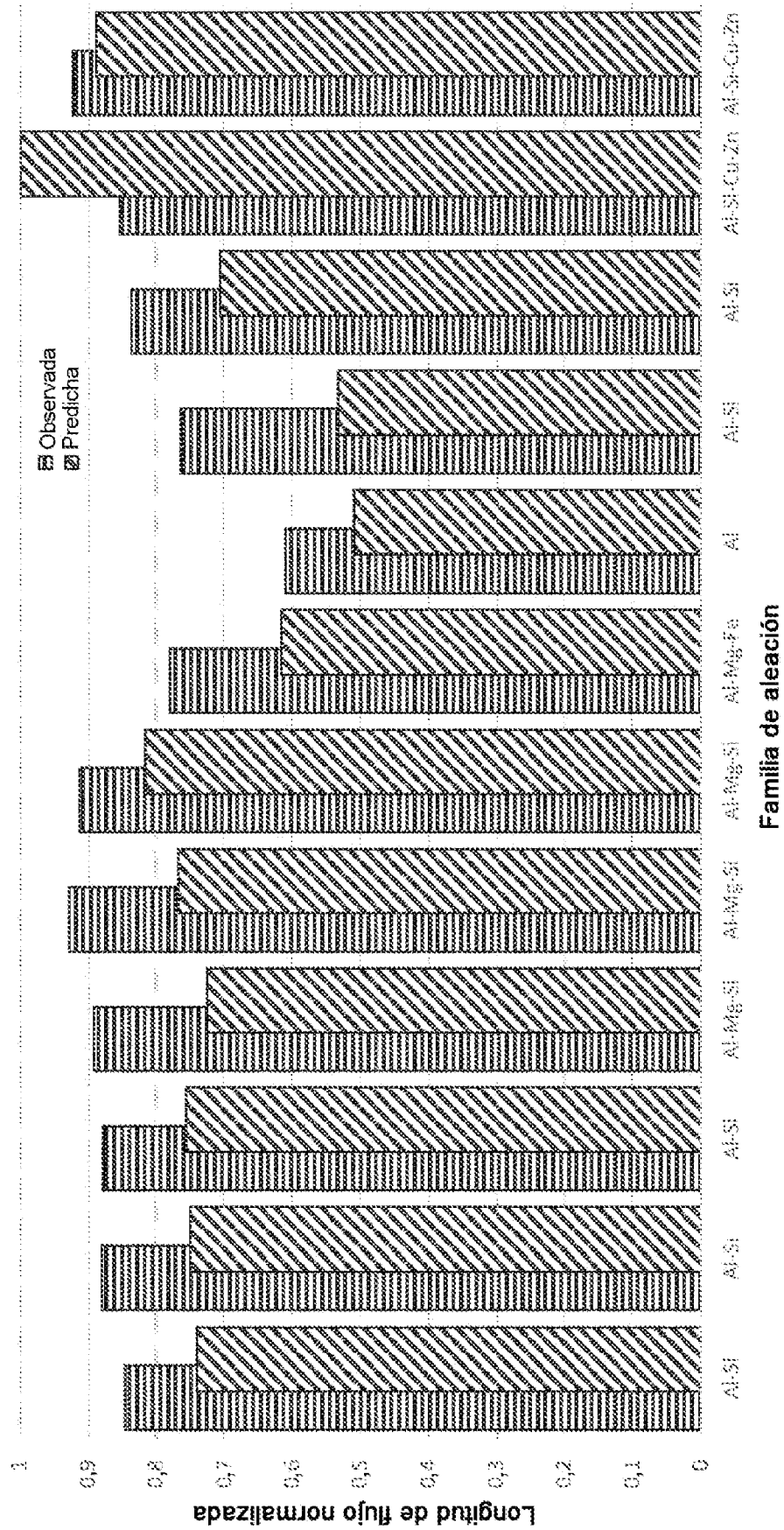


FIG. 3A

FIG. 3B



75

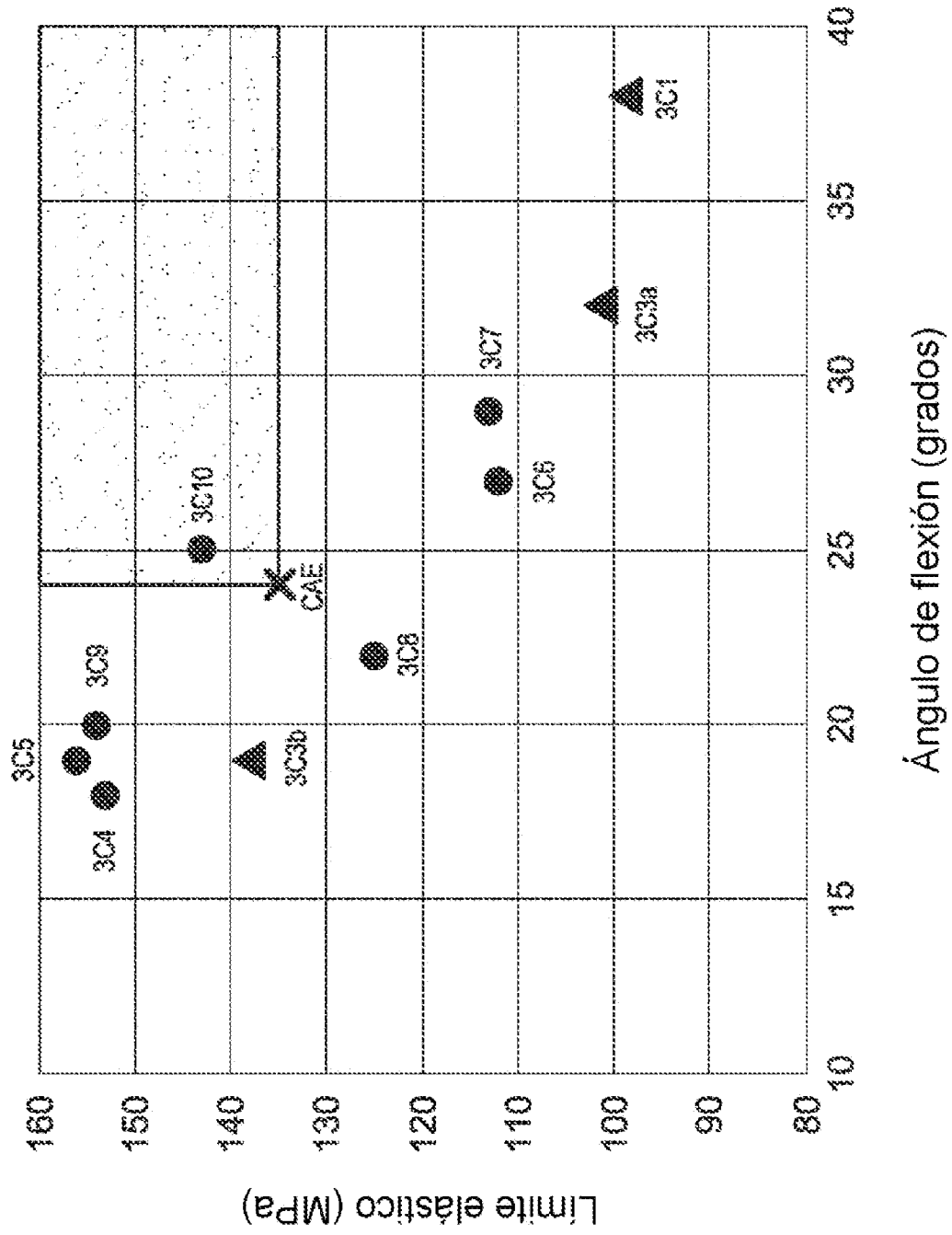


FIG. 5

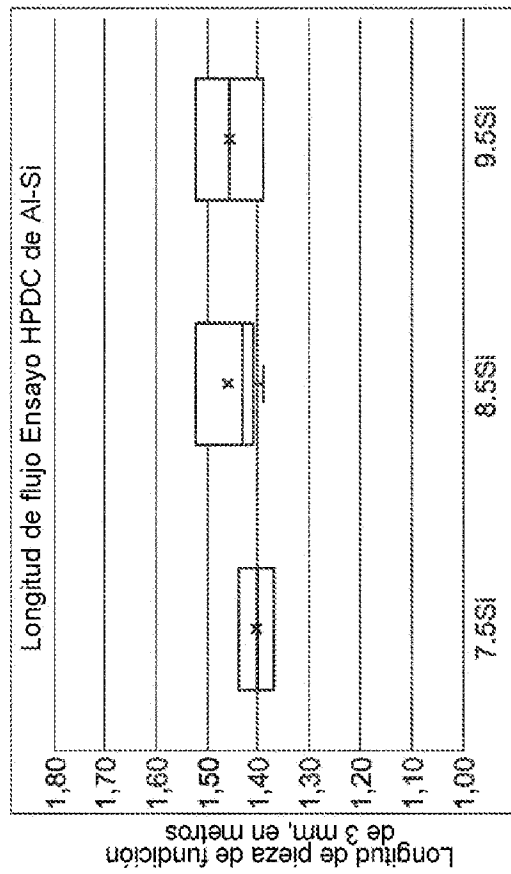


FIG. 6A

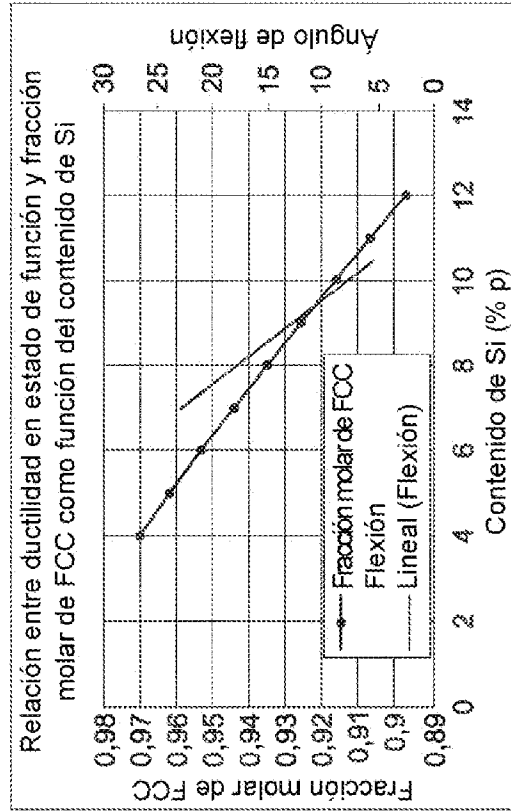


FIG. 6B

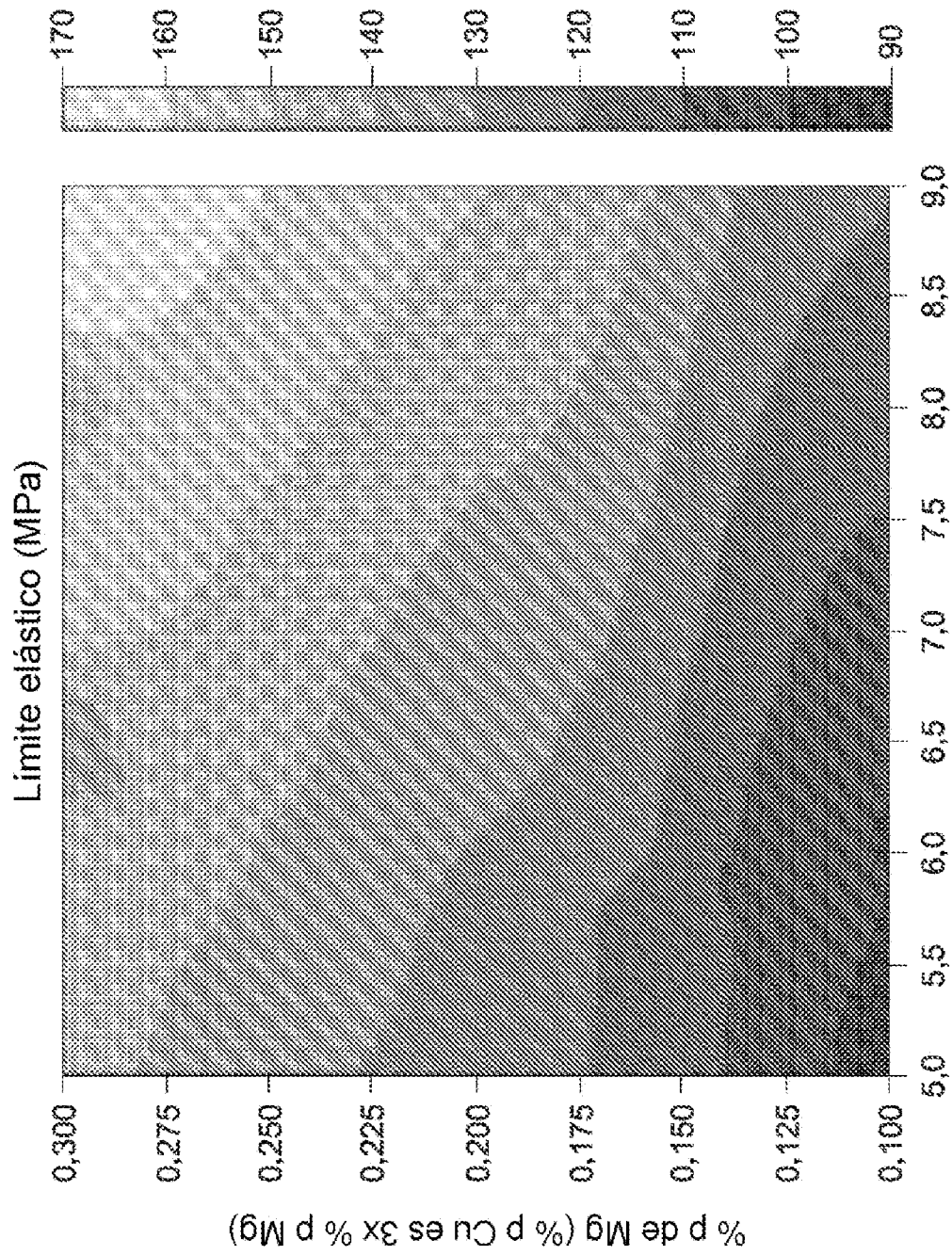
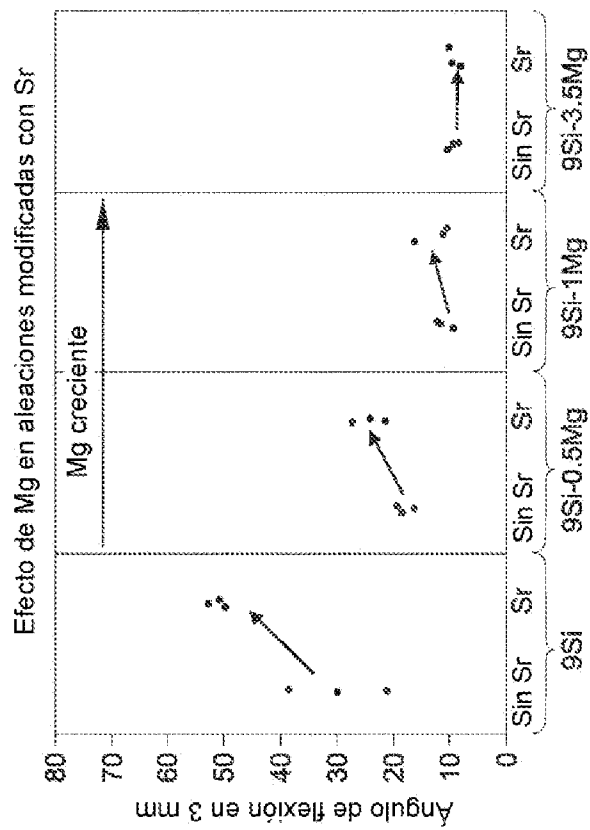
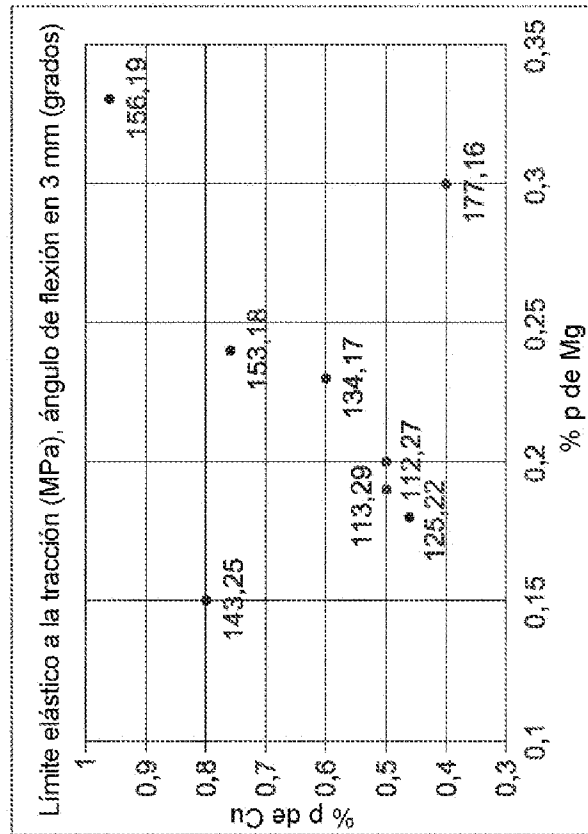


FIG. 7



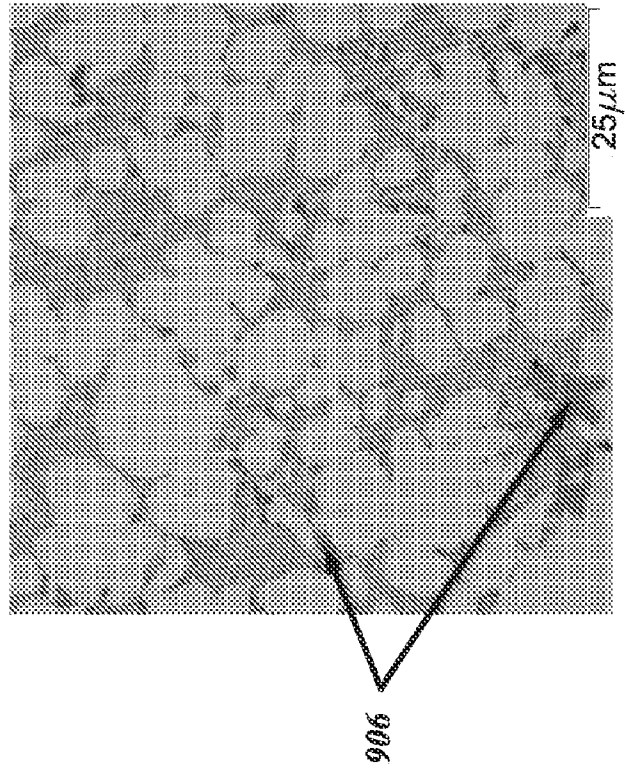


FIG. 9B

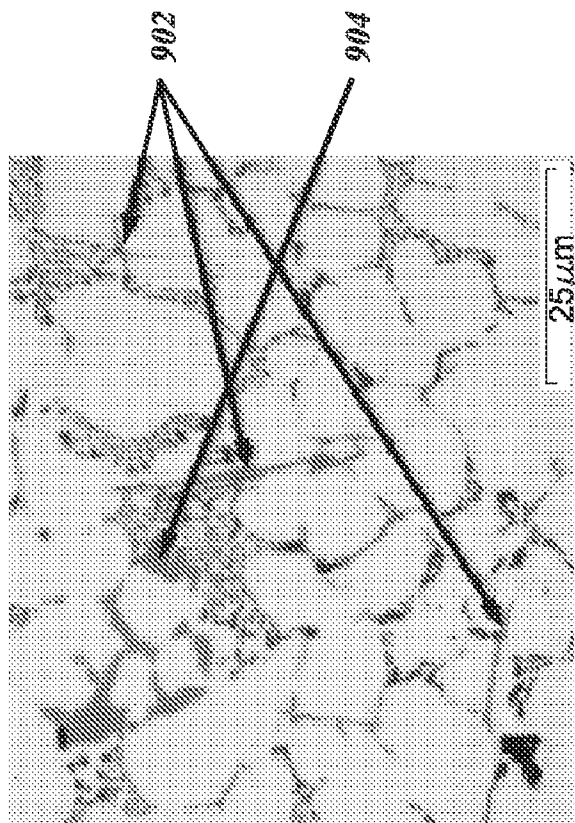


FIG. 9A

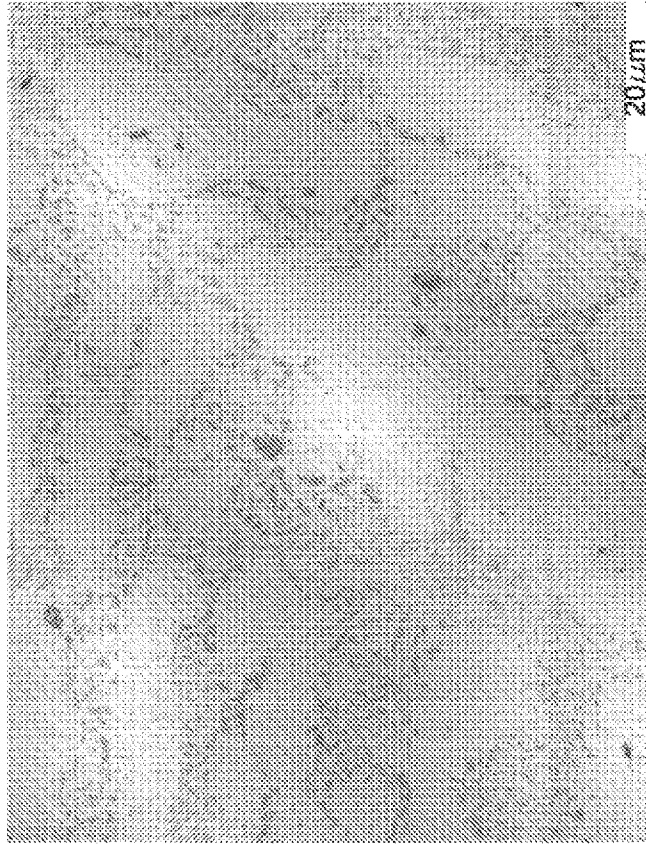


FIG. 10B

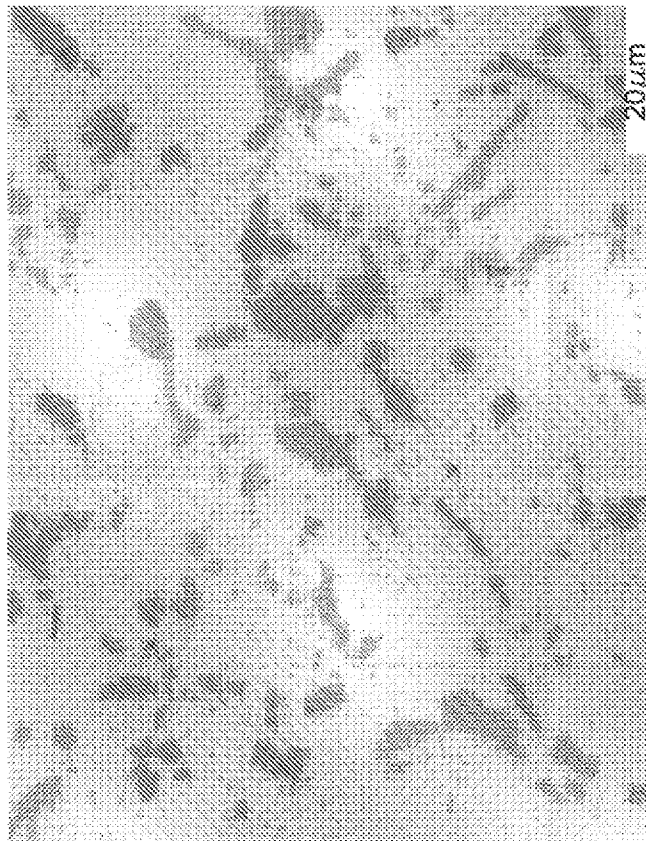


FIG. 10A