



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 698**

51 Int. Cl.:
C04B 35/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07872429 .1**

96 Fecha de presentación : **21.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2125660**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Material cerámico refractario con elevada temperatura de solidus, su procedimiento de fabricación y pieza de estructura, que incorpora dicho material.**

30 Prioridad: **21.12.2006 FR 06 11175**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2011

73 Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et
Aux Énergies Alternatives
Batiment "Le Ponant D"
25, Rue Leblanc
75015 Paris, FR
Ecole Nationale Supérieure de Céramique
Industrielle**

72 Inventor/es: **Piluso, Pascal;
Ferrier, Mélusine y
Bonnet, Jean-Pierre**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 361 698 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

Material cerámico refractario con elevada temperatura de solidus, su procedimiento de fabricación y pieza de estructura, que incorpora dicho material.

CAMPO TÉCNICO.

- 5 La presente invención se refiere al campo de los materiales refractarios a base de óxidos y se refiere, en particular, a un material refractario con elevada temperatura de solidus, a su procedimiento de fabricación y a una pieza de estructura, que incorpora este material.

ESTADO ANTERIOR DE LA TÉCNICA.

- 10 En una central nuclear, un fallo de los medios de evacuación de la potencia residual del reactor nuclear puede inducir una pérdida de refrigeración del combustible nuclear. En algunos casos, esto podría desembocar en la fusión parcial o total del núcleo. La posibilidad de un accidente de ese tipo, aun cuando es extremadamente pequeña, no es nula.

- 15 Con el fin de prevenir y de gestionar las consecuencias de un accidente de ese tipo, tanto sobre la población como sobre el medio ambiente, se simula un accidente grave del núcleo del reactor nuclear (principalmente un Reactor de Agua a Presión (RAP)) haciendo que se fundan en un horno de inducción, que está constituido por materiales refractarios a base de óxidos, segmentos de agujas de combustibles nucleares, que han sido previamente irradiados.

- 20 En el transcurso de estas experiencias, en las que se hace variar la temperatura (que pueden llegar hasta los 2.600°C) y la atmósfera (por ejemplo neutra u oxidante), es estudiado el comportamiento del combustible nuclear, siendo identificados y analizados los productos de fisión y los actínidos liberados.

Las piezas refractarias, a base óxidos, del horno deben responder, al menos, a los siguientes criterios:

- una resistencia mecánica hasta una temperatura de 2.600°C,
- una estanqueidad a los gases generados durante la experimentación,
- 25 - una resistencia química a diferentes tipos de atmósferas (principalmente reductora, oxidante, neutra, que comprenda aire, vapor de agua),
- una resistencia química durante, al menos, 15 minutos a la corrosión y/o a la ablación a elevadas temperaturas, que pueden estar provocadas por baños constituidos por óxidos y por metales.

- 30 Tales interacciones son generadas, por ejemplo, durante el contacto del material refractario con el corión. Este último es un magma, que resulta de la fusión, a elevada temperatura, del combustible nuclear y, a continuación, de la reacción del combustible fundido con su vaina y con los elementos de la estructura del reactor nuclear. Este está compuesto, en la mayoría de las ocasiones, por baños corrosivos de óxidos y de metales, calentados por encima de su temperatura de fusión o de solidus. Estos óxidos son, de manera principal, los óxidos de uranio, de zirconio y de hierro.

- 35 Con el fin de responder a tales criterios, las piezas refractarias de estos hornos fueron fabricadas hasta el año 2.003 con dióxido de torio ThO₂, óxido cuya temperatura de fusión es de 3.380°C.

Sin embargo, aun cuando el dióxido de torio ThO₂ es radioactivo, es obligatoria su utilización y se busca su substitución por otro material refractario no radioactivo, que responda, por otra parte, a los criterios que han sido expuestos más arriba. Un material que puede entrar en consideración es el dióxido de hafnio HfO₂.

- 40 El dióxido de hafnio HfO₂ presenta tres estructuras cristalinas, cada una de las cuales tiene su dominio de estabilidad en función de la temperatura y de la presión. A la presión atmosférica, estos dominios son los siguientes:

- por debajo de 1.700°C: estructura monoclinica,
- desde 1.700 hasta 2.600°C: estructura cuadrática,
- desde 2.600°C hasta 2.810°C: estructura cúbica,

- por encima de los 2.810°C: estado líquido.

5 El dióxido de hafnio HfO_2 presenta una temperatura de fusión de 2.810°C y, por otra parte, es perfectamente conocido por resistir a las interacciones químicas en caliente. Por lo tanto, parece ser que constituye un buen candidato para reemplazar al dióxido de torio ThO_2 como material refractario, que entra en la composición de las piezas de los hornos, que permiten llevar a cabo la realización de las simulaciones que han sido citadas más arriba.

10 Sin embargo, el dióxido de hafnio HfO_2 puede presentar un inconveniente principal para las aplicaciones a temperatura elevada, a saber que durante los ciclos de temperatura (ascenso/descenso), su transformación alotrópica de la fase monoclinica hacia la fase cuadrática va acompañada por una contracción (o de una expansión volúmica durante la transformación inversa) de un 3,4% entre 1.500°C y 1.800°C. Esta importante variación volúmica tiene como consecuencia insalvable la fisuración del material cerámico refractario, que está constituido por el dióxido de hafnio HfO_2 .

15 Se sabe por el documento US 5,681,784 que esta variación volúmica puede ser evitada si se lleva a cabo la estabilización, por medio de aditivos, del dióxido de hafnio HfO_2 en su fase cúbica (fase a temperatura elevada). Con esta finalidad, se añade al material de dióxido de hafnio HfO_2 desde un 8% hasta un 12% en moles de dióxido de itrio Y_2O_3 y desde un 0,25% hasta un 4% en peso de auxiliares para la sinterización. El material, constituido de este modo, presenta una temperatura de solidus poco elevada (muy por debajo de los 2.500°C) que le hace inapropiado para su utilización como material refractario, constituyente de los hornos de simulación que han sido citados más arriba.

EXPOSICIÓN DE LA INVENCION.

20 Por lo tanto, uno de los objetos de la invención consiste en proporcionar un material cerámico refractario a base de dióxido de hafnio HfO_2 , que no se fisure durante los ciclos de ascenso y de descenso de la temperatura, con inclusión del intervalo comprendido entre 1.500°C y 1.800°C.

Otro objeto de la invención consiste en proporcionar un material cerámico refractario a base de dióxido de hafnio HfO_2 , que tenga una temperatura de solidus por encima de los 2.500°C.

25 Un objeto suplementario de la invención consiste en realizar un procedimiento de fabricación por pulvimetalurgia de un material cerámico refractario de ese tipo y una pieza de estructura, que incorpore este material.

Por lo tanto, la invención tiene por objeto un material cerámico refractario, que tiene una temperatura de solidus comprendida entre 2.500°C y 2.800°C, que presenta una compacidad mayor que un 85% y cuya microestructura es tal, que el material está compuesto por, y comprende:

- 30
- granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura monoclinica;
 - granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura cúbica, estabilizada con el óxido de itrio Y_2O_3 , representando el óxido de itrio Y_2O_3 desde un 0,5% hasta un 8% en moles con relación al número total de moles del dióxido de hafnio HfO_2 ;
 - poros cerrados;
- 35
- poros abiertos que no estén interconectados.

De manera ventajosa, la temperatura de solidus del material cerámico refractario, obtenido por el procedimiento de la invención, está comprendida entre 2.500°C y 2.800°C. La temperatura de solidus es la temperatura por debajo de la cual se han solidificado las últimas partes líquidas del material en curso de solidificación. Esta temperatura es considerada a presión atmosférica.

40 Por otra parte, se entiende por "poros cerrados" aquellos poros que no comunican con la superficie del material y se entiende por "poros abiertos" aquellos poros que comunican con la superficie del material, presentando estos poros abiertos, por otra parte, la particularidad de no estar interconectados.

45 Una de las características esenciales del material cerámico refractario, de conformidad con la invención, consiste en la cantidad particular de óxido de itrio Y_2O_3 que contiene, a saber una cantidad comprendida entre un 0,5% y un 8% en moles con relación al número total de moles del dióxido de hafnio HfO_2 (monoclinico y cúbico). Una cantidad de ese tipo actúa de modo que el material es compuesto, a saber que comprende el dióxido de hafnio HfO_2 en dos fases cristalinas distintas y distribuidas de forma homogénea en el conjunto del volumen del material, a saber una fase que comprende granos con estructura cúbica (estabilizada con el óxido de itrio Y_2O_3) y una fase que comprende

granos con estructura monoclnica.

Como consecuencia de ese carcter compuesto, el material nicamente est estabilizado de forma parcial por medio de la formacin de una solucin slida de estructura cbica.

5 Esto presenta la ventaja a la vez i) de evitar la expansin vlumica, que ha sido citada ms arriba y ii) de preservar del mejor modo posible una elevada temperatura de solidus, que sea la ms prxima posible a la temperatura de fusin del dixido de hafnio HfO_2 puro, al mismo tiempo que se evita el aporte de ayudantes para la sinterizacin durante la fabricacin del material, que podran disminuir la temperatura de utilizacin.

10 Por otra parte, el material cerámico refractario, de conformidad con la invencin, presenta una compacidad mayor que un 85%, lo que hace que sea un material suficientemente denso como para presentar un buen comportamiento mecnico, en particular hasta los 2.600°C , y para confinar del modo ms amplio posible a los gases generados, por ejemplo durante las experiencias de simulacin, que han sido citadas ms arriba.

Puesto que la compacidad es el complemento de la porosidad, el material cerámico refractario, de conformidad con la invencin, presenta una porosidad menor o igual que un 15%. La unidad de medicin de la compacidad o de la porosidad es el porcentaje vlumico. La porosidad est constituida, a la vez, por poros abiertos y por poros cerrados.

15 De manera ventajosa, los poros del material cerámico refractario de la invencin estn cerrados, en una parte importante.

20 De este modo, de manera preferente, los poros cerrados representan desde un 1% hasta un 15% del volumen de este material. Los poros abiertos del material representan, por su parte, menos de un 3%, de manera preferente menos de un 1%, de una manera aun ms preferente representan, aproximadamente, un 0,5% del volumen del material. Estos poros abiertos no estn interconectados, lo que tiene por efecto, para tales poros, que no atraviesan al material cerámico refractario. De manera opcional, para una parte o para la totalidad de los poros cerrados del material cerámico de la invencin, los poros cerrados no estn interconectados.

25 El carcter cerrado de una parte importante de los poros, as como el hecho de que los poros abiertos no estn interconectados, refuerza la estanqueidad a los gases del material cerámico refractario, de conformidad con la invencin, y aumenta la resistencia qumica a los gases y a los lquidos y disminuye la superficie de intercambio disponible.

De igual modo, la invencin tiene por objeto un procedimiento para llevar a cabo la fabricacin por pulvimetalurgia del material cerámico refractario, de conformidad con la invencin, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

30 (i) la obtencin de una mezcla seca de un polvo de dixido de hafnio HfO_2 y de un polvo de xido de itrio Y_2O_3 , siendo mezclado cada uno de estos xidos de conformidad con las proporciones en moles en las cuales se encuentran en el material cerámico,

35 (ii) la granulacin por peletizacin de la mezcla seca bajo agitacin, con el fin de obtener una mezcla granulada, comprendiendo la granulacin la pulverizacin en la mezcla seca de una solucin acuosa que comprende, con relacin al peso de la mezcla seca, un 5% en peso de alcohol polivinlico (PVA) de peso molecular comprendido entre 50.000 y 90.000 g/mol y un 5% en peso de polietilenglicol (PEG) de peso molecular comprendido entre 180 y 420 g/mol,

(iii) el secado de la mezcla granulada y, a continuacin, el llenado de un molde con dicha mezcla granulada,

40 (iv) el prensado uniaxial de la mezcla granulada, con el fin de obtener una mezcla compacta, comprendiendo el prensado la aplicacin de un tramo de esfuerzo de conformado comprendido entre 20 MPa y 50 MPa, de manera preferente igual a 30 MPa,

(v) la sinterizacin de la mezcla compacta, con el fin de obtener el material cerámico refractario.

De manera respectiva, el PVA y el PEG que estn comprendidos en la solucin acuosa, juegan el papel de aglutinante y de plastificante. Estos productos son eliminados por pirólisis durante el ascenso de la temperatura, que permite alcanzar la temperatura de sinterizacin.

45 De una manera general, la distribucin homognea de una pequea cantidad de polvo en otra es problema delicado. Este problema es tanto ms complicado cuanto que la mezcla seca de la presente invencin comprende dos polvos, cuyas densidades son bastante diferentes (a saber: densidad del HfO_2 puro = $9,68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; densidad del Y_2O_3 puro = $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Ahora bien, es muy importante obtener una mezcla seca en la que estos dos polvos estén distribuidos en forma homogénea puesto que el aumento del contenido en Y_2O_3 en una zona del material puede producir tensiones que hagan al material no apto para la sinterización y puede producir, después de la sinterización, un material heterogéneo y puede provocar una disminución importante de la temperatura de solidus en esta zona y, por lo tanto, una fragilidad del conjunto del material cerámico, lo que impone su utilización a temperaturas por debajo de las que han sido previstas.

Los inventores han descubierto que solo una etapa de granulación por peletización, asociada con la solución acuosa específica de la invención, permite producir una mezcla granulada en la que, por una parte, los polvos de HfO_2 y de Y_2O_3 están distribuidos de forma homogénea y, por otra parte, los gránulos densos tienen, a la vez, un comportamiento mecánico suficiente como para ser manipulados y una deformación, que permite un aplanamiento en el transcurso de la etapa de prensado. En el sentido de la invención, se entiende principalmente por "granulación por peletización" un procedimiento en el que se pulveriza una suspensión orgánica sobre un polvo cerámico en rotación en un plato giratorio inclinado.

Después del secado, la mezcla granulada, obtenida, es sinterizada con el fin de obtener un material cerámico refractario de conformidad con la invención, que es, a la vez, compuesto (es decir que los granos de dióxido de hafnio HfO_2 son de dos tipos, a saber granos de estructura monoclinica y de estructura cúbica estabilizada con el óxido de itrio Y_2O_3) y homogéneo (estos granos están distribuidos de forma homogénea en el conjunto del volumen del material).

Este material no está fisurado y una parte importante de su porosidad está cerrada. Sin que se quiera quedar obligado por una teoría de cualquier tipo, esta porosidad cerrada, inesperada, puede ser atribuida al efecto Kirkendall que es propio del par $HfO_2 - Y_2O_3$. Esto es tanto más inesperado cuanto que, a pesar de la cantidad significativa de plastificante, que está contenida en la solución acuosa (a saber un 5% en peso de polietilenglicol), el material cerámico obtenido por el procedimiento de la invención no queda menos suficientemente denso, habiendo sido medida su compacidad con un valor mayor que un 85%.

Otros sujetos, características y ventajas de la invención, se pondrán mejor de manifiesto por medio de la lectura de la descripción que sigue, dada a título ilustrativo y no limitativo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS.

La invención comprende, de igual modo, dos figuras adjuntas, que están explicadas en los ejemplos siguientes.

Las figuras 1A, 1B, 1C y 1D representan microfografías de materiales cerámicos refractarios de la invención, que han sido realizadas por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) en modo de electrones retrodifundidos.

La figura 2 representa la cartografía, que ha sido obtenida con un Espectrómetro de Dispersión de Energía de un material cerámico refractario de la invención, así como a título de referencia, una microfografía, que ha sido realizada por medio de un MEB en modo de electrones retrodifundidos.

La figura 3 reproduce una tabla que reagrupa diferentes características (relativas principalmente a la microestructura) de los materiales cerámicos refractarios, de conformidad con la invención.

La figura 4A representa una microfografía MEB con electrones secundarios de un material cerámico de la invención (aumento con un factor de 55). La figura 4B es un aumento de la parte superior izquierda de la figura 4A. Las figuras 5A y 5B representan microfografías MEB con electrones secundarios para materiales cerámicos refractarios de la invención, que han sufrido un tratamiento que permite revelar algunas de sus características microestructurales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION.

1 – Ejemplo 1: Fabricación por pulvimetalurgia de materiales cerámicos refractarios, que comprenden un 1% en moles de Y_2O_3 .

1.1 – Mezcla en seco de los polvos de HfO_2 y de Y_2O_3 .

Con el fin de realizar un material cerámico refractario a base de HfO_2 , que comprenda un 1% en moles de Y_2O_3 , se han mezclado 99,93 g de un polvo de HfO_2 y 1,07 g de un polvo de Y_2O_3 , que representan, respectivamente, el 99% en moles y el 1% en moles de la mezcla final.

El polvo de dióxido de hafnio HfO_2 , suministrado por la sociedad CEZUS (Francia), tenía las características siguientes:

- Pureza = 99,9% en peso.
 - Superficie específica (BET) = 12,99 m²/g.
 - Tamaño de las partículas densas (BET) = 47,6 nm, calculado por medio de la superficie específica, suponiéndose que los granos eran esféricos.
- 5
- Tamaño medio de los granos = 2 μm, medido por vía húmeda con un granulómetro láser tras adición de un dispersante, que era el polimetacrilato de amonio (comercializado bajo el nombre el nombre de DARWAN C).
 - Sistema cristalino: esencialmente monoclinico (densidad = 9,7 g·cm⁻³).

10 La superficie específica (BET) y el tamaño de las partículas densas (BET) son determinados por adsorción de nitrógeno de conformidad con la norma ISO 9277:1995 establecida a partir del método Brunauer-Emmett-Teller, (denominado BET).

Los principales elementos químicos, que constituyen las impurezas (en ppm en peso con relación al dióxido de hafnio HfO₂) eran los siguientes:

A1	<	100	Co	<	20	Fe	<	100
Ca	<	25	Cr	<	20	Mg	<	20
Cd	<	20	Cu	<	100	Mn	<	0
Mo	<	20	P	<	20	Ti	<	100
Na	<	20	Pb	<	20	V	<	20
Ni	<	100	Sn	<	20			

15 El polvo de óxido de itrio Y₂O₃, suministrado por la sociedad PIDC (USA), tenía las características siguientes:

- Pureza = 99,999% en peso.
 - Densidad = 5,01
 - Superficie específica (BET) = 2,38 m²/g.
- 20
- Tamaño de las partículas densas (BET) = 0,5 μm, calculado por medio de la superficie específica, suponiéndose que los granos eran esféricos.
 - Tamaño medio de los granos = 3 μm, medido por vía húmeda con un granulómetro láser, tras adición del dispersante DARWAN C.

Los polvos han sido mezclados en seco por medio de un mezclador de polvos cerámicos no específico (de tipo Turbula® en el caso presente) durante un tiempo mínimo de 20 minutos.

25 1.2 – Granulación por peletización.

30 Con el fin de realizar la granulación por peletización de la mezcla seca de polvos, se ha proseguido su agitación en un plato giratorio inclinado al mismo tiempo que se pulveriza progresivamente en la mezcla seca de polvo una solución acuosa, que comprende alcohol polivinílico (PVA), con un peso molecular comprendido entre 50.000 y 90.000 g/mol y polietilenglicol 300 (PEG 300), representando la cantidad de PVA y la cantidad de PEG, respectivamente, un 5% en peso con relación al peso de la mezcla seca de polvos.

En el sentido de la invención, el PEG 300 es un polietilenglicol de peso molecular comprendido entre 285 y 315 g/mol.

1.3 – Secado.

5 La mezcla granulada, obtenida, ha sido secada en la estufa a 50°C hasta que los gránulos estén secos, es decir en el caso presente al cabo de 20 minutos. De igual modo, puede ser conveniente una temperatura de secado comprendida entre 40°C y 60°C. Esta temperatura permite no endurecer demasiado al aglutinante (PVA), lo que haría que los gránulos fuesen incompresibles durante el prensado.

1.4 – Tamizado.

10 La mezcla granulada y secada, obtenida por “vía seca” durante las etapas que han sido indicadas más arriba, ha sido introducida a continuación en una tamizadora automática para sufrir un doble tamizado con el fin de que ya no contenga más que gránulos, cuyo tamaño esté comprendido entre 60 y 250 µm. Este tamaño de los gránulos es suficientemente grande como para presentar buenas propiedades de flujo, que permitan el llenado perfecto del molde. Por otra parte, este tamaño es suficientemente pequeño como para que los gránulos no induzcan defecto de prensado, tal como por ejemplo una deficiencia local de mezcla, que pueda ser el origen de un macroporo no eliminable durante la sinterización.

1.5 – Prensado.

20 Con el fin de obtener una mezcla compacta, la mezcla de los polvos granulados ha sido introducida en un molde en forma de pastilla. La matriz de prensado tenía un diámetro de 25 mm. El molde era de acero. Se ha vigilado que el relleno del molde se haga lentamente con el fin de que sea lo más completo posible, lo cual tiene por objeto evitar la introducción de defectos no eliminables durante la sinterización. A continuación, la mezcla de los polvos granulados ha sido sometida al ciclo de prensado siguiente, en el que la presión de compactación ha sufrido las variaciones siguientes:

- aumento de la presión según una velocidad de 0,1 MPa/s para alcanzar una meseta de tensión de conformado (o presión meseta) de 30 MPa, que ha sido mantenida durante 2 minutos, y a continuación
- 25 - disminución de la meseta de tensión de conformado de 30 MPa según una velocidad de 0,1 MPa/s, con el fin de alcanzar la presión atmosférica.

30 De manera alternativa, el aumento de la presión puede ser efectuado según, al menos, una velocidad comprendida entre 0,1 y 1 MPa/s, pudiendo ser la meseta de tensión de conformado al menos de 20 MPa y, en cualquier caso, no debe exceder demasiado de los 50 MPa (para alcanzar, por ejemplo, un valor de 100 MPa) con el fin de prevenir cualquier fisuración del material después de la sinterización, pudiendo ser efectuado el mantenimiento de la meseta de tensión de conformado durante un periodo de tiempo comprendido entre 60 s y 180 s y su disminución puede ser efectuada según una velocidad comprendida entre 0,1 y 1 MPa/s con el fin de alcanzar la presión atmosférica.

Después de este prensado, se ha obtenido una pastilla compacta con un diámetro = 13 mm y con un espesor = 2 mm.

35 De manera preferente, las piezas de estructura, de conformidad con la invención, tienen una geometría del tal tipo, que presentan un espesor de materia menor o igual que 10 mm según, al menos, un plano de sección considerado, con el fin de facilitar la eliminación del aglutinante y/o del plastificante durante la etapa de sinterización.

1.6 – Sinterización.

40 La pastilla compacta ha sido sinterizada bajo aire según el ciclo siguiente: aumento de la temperatura según a velocidad de 5 °C/minuto hasta una temperatura de 1.600°C, mantenida durante un intervalo de 1 hora, a continuación descenso de la temperatura según la inercia del horno.

45 Se han ensayado diferentes ciclos de sinterización para llevar a cabo la evaluación de la influencia de la temperatura y el tiempo de mantenimiento sobre la compacidad y sobre la porosidad abierta. Esos ensayos han permitido determinar que un ciclo de sinterización, que puede ser conveniente de igual modo, comprende el calentamiento de la mezcla compacta a una temperatura comprendida entre 1.550°C y 1.650°C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 minutos y 90 minutos. Si no se respetan dichas condiciones, puede ser obtenido un grado de porosidad abierta poco propicio para el confinamiento del gas.

Por otra parte, otros ensayos han permitido poner en evidencia que, para un mismo ciclo de sinterización, cuanto

mayor sea el contenido en óxido de itrio Y_2O_3 menor es la contracción por sinterización y mayor es la temperatura a la que la pastilla compacta comienza a densificarse (900°C para una pastilla de HfO_2 por el contrario 1.200°C para una pastilla de HfO_2 que comprenda un 8% en moles de Y_2O_3).

5 De manera ventajosa, las temperaturas de solidus del material cerámico refractario de la invención deben estar comprendidas entre 2.500°C y 2.800°C. Por lo tanto, para obtener este material con una compacidad suficiente, se espera aplicar una temperatura de sinterización elevadas, en cualquier caso bastante mayor que el límite que puede ser alcanzado por los hornos de sinterización estándar, que no sobrepasa en general el intervalo comprendido entre 1.700°C y 1.800°C.

10 Aun cuando otros hornos puedan producir temperaturas mayores que 1.800°C, dichos hornos trabajan, por regla general, bajo atmósfera neutra o reductora y están poco desarrollados en la industria. Estos hornos utilizan, en la mayoría de las ocasiones, elementos calefactores y materiales refractarios de carbono. Ahora bien, el carbono interactúa con el dióxido de hafnio HfO_2 , lo que hace imposible la utilización de tales hornos para llevar a cabo la sinterización de una mezcla de polvos, que comprenda HfO_2 .

15 De una manera inesperada, aun cuando la etapa de sinterización, de conformidad con la invención, comprende un calentamiento a temperaturas próximas a los 1.600°C, sin embargo esta etapa permite obtener un material cerámico de compacidad suficiente, que presenta una parte importante de porosidad cerrada. Esto permite, por otra parte, el empleo de hornos estándar.

1.7 – Mecanización – rectificación.

20 Con el fin de realizar una pieza de estructura para un horno de simulación, la pastilla de material cerámico refractario, que ha sido obtenida en la etapa anterior, ha sido mecanizada para darle una forma de cuña. La mecanización no ha creado ninguna fisura a nivel del material.

2 – Ejemplo 2: Fabricación por pulvimetalurgia de materiales cerámicos refractarios, que comprenden un 3%, un 5% y un 8% en moles de Y_2O_3 .

25 Se han fabricado materiales cerámicos refractarios a base de HfO_2 , que comprenden, respectivamente, un 0,5%, un 3%, un 5% y un 8% de Y_2O_3 , de conformidad con un procedimiento idéntico al del ejemplo 1, aun cuando las cantidades en polvo de Y_2O_3 utilizadas en la etapa (i) de mezcla han sido adaptadas con el fin de obtener las proporciones en moles deseadas en el material cerámico.

3 – Microestructura de los materiales cerámicos refractarios que comprenden un 1%, un 3%, un 5% y un 8% en moles de Y_2O_3 .

30 3.1 – Determinación por difracción de rayos X de la fracción volúmica del material que está ocupada por los granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura monoclinica y cúbica.

Han sido determinadas las fracciones volúmicas de las fases monoclinica y cúbica en el seno del material.

35 Con esta finalidad, el principio consiste en realizar un espectro de difracción de rayos X y comparar la intensidad de la raya 111 de la fase cúbica, con la suma de las intensidades de la rayas combinación de 1 y de -1 de la fase monoclinica.

Sin embargo, las intensidades de estas rayas son corregidas para separar los picos de estas fases cúbica y monoclinica, situados en dominios angulares próximos.

40 Puesto que el dióxido de hafnio HfO_2 presenta un diagrama de difracción semejante al de la zircona ZrO_2 , esta corrección ha sido realizada a partir de los datos de la zircona según los trabajos de los autores D.L PORTER y A.H HEURE (Journal of American Ceramist Society, 1979, 62 (5-6), 298-305).

Estos autores han puesto en evidencia (teniendo en consideración la noción de factor de multiplicidad y del coeficiente de absorción lineal) que la fracción volúmica V_m de la fase monoclinica en una zircona estabilizada con magnesia MgO podía escribirse como:

$$V_m = (1,6031 \times I_m(11-1)) / (1,6031 \times I_m(11-1) + I_c(111)),$$

45 designado $I_m(11-1)$ e $I_c(111)$, respectivamente, la intensidad de la raya de difracción X de la fase monoclinica y

cúbica.

5 Por lo tanto, por analogía con los trabajos de los autores PORTER et al., ha sido determinada la fracción volúmica, que está ocupada por los granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura monoclinica y cúbica para los materiales cerámicos refractarios que comprenden un 1%, un 3%, un 5% y un 8% de Y_2O_3 , que han sido elaborados en los ejemplos indicados más arriba, midiéndose en los mismos la intensidad de las rayas de difracción X de la fase de dióxido de hafnio HfO_2 monoclinica y cúbica.

10 La tabla 1 reagrupa estos resultados. Esta tabla indica, de igual modo, la fracción volúmica que la fase cúbica debería ocupar teóricamente de conformidad con el diagrama de fase $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ extraído del documento de los autores N. ISUPOVA et al., « The $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system in the region rich in hafnium dioxide », Inorganic material, 1969, 11, n°5, 1658-1661.

Tabla 1

Mol % de Y_2O_3	% monoclinica	% cúbica	% cúbica teórica
1 %	90 %	10 %	0 %
3 %	61 %	39 %	13 %
5 %	57 %	43 %	50 %
8 %	37 %	63 %	87 %

15 De manera inesperada, a pesar de lo que indica el diagrama de fase $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, la fracción volúmica, que está ocupada por los granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura cúbica es, con relación a lo que sería teóricamente esperable, mayor para los materiales cerámicos refractarios que comprenden un 1% y un 3% de Y_2O_3 y es menor para los materiales cerámicos refractarios que comprenden un 5% y un 8% de Y_2O_3 . El material cerámico, refractario, de la invención es, por lo tanto, un material que está fuera del equilibrio termodinámico. De manera ventajosa, esto permite obtener una estabilización por medio de los granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura cúbica, que está dosificado de manera juiciosa, es decir de tal manera que el material cerámico, refractario, de conformidad con la invención, tiene una temperatura de solidus suficientemente elevada. al mismo tiempo que no se fisura durante un enfriamiento que comprende el paso a una temperatura de 1.700°C aproximadamente.

3.2 - Distribución en el volumen del material de los granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura monoclinica y cúbica.

25 Se han analizado los materiales cerámicos refractarios de los ejemplos indicados más arriba, por medio de un MEB en el modo de electrones retrodifundidos. Las micrografías correspondientes a los materiales cerámicos refractarios, que comprenden un 8%, un 5%, un 3% y un 1% de Y_2O_3 , están representadas respectivamente en las figuras 1A, 1B, 1C y 1D. En las micrografías, obtenidas de este modo, el nivel de gris es inversamente proporcional al número atómico medio del elemento químico analizado. Por lo tanto, el óxido de itrio Y_2O_3 , que está contenido en la fase de dióxido de hafnio HfO_2 cúbica estabilizada (2), corresponde a las zonas de gris oscuro.

30 Sin que se quiera quedar obligado a cualquier teoría, la presencia de la fase de dióxido de hafnio HfO_2 cúbica estabilizada (2) alrededor de, al menos, un poro cerrado (3) sugiere la intervención del efecto Kirkendall. Este efecto es provocado por la diferencia entre la velocidad de difusión de los dos cationes itrio Y^{3+} y hafnio Hf^{4+} en la fase cúbica y hace que el volumen ocupado antes de la sinterización por los granos de Y_2O_3 sea reemplazado, al final de la sinterización, por un poro. Sin tomar en consideración la reunión de varios poros (5), parece que los poros cerrados tienen un tamaño medio de 3 μm (de manera preferente comprendido entre 1 μm y 10 μm , lo que corresponde al tamaño medio que pueden presentar los granos del polvo de óxido de itrio Y_2O_3 , tamaño que puede ser determinado por granulometría láser tal como se ha indicado más arriba).

3.2.1 - Materiales cerámicos refractarios que comprenden un 3%, un 5% y un 8% en moles de Y_2O_3 .

40 Para los materiales que comprenden un 8%, un 5% y un 3% de Y_2O_3 , los granos de la fase de dióxido de hafnio HfO_2 cúbica estabilizada (2) con un 3% hasta un 8% en moles de óxido de itrio Y_2O_3 , sufren una segregación puesto

que se distribuyen principalmente alrededor de, al menos, un poro cerrado (3). De este modo forman en el dióxido de hafnio HfO_2 monoclinico (1) inclusiones (4), cada una de las cuales comprende, al menos, este poro cerrado (3).

A título de ejemplo, con el material que comprende un 8% de Y_2O_3 , esta segregación está confirmada por la cartografía que se ha realizado con el Espectrómetro de Dispersión de Energía, que está representada en los clichés de la parte superior de la figura 2.

Los clichés de la figura 2, en la parte superior izquierda y derecha, muestran al distribución en el seno de este material, respectivamente, del elemento hafnio y del elemento itrio. Por lo tanto, estos dos clichés permiten confirmar la homogeneidad de la distribución del dióxido de hafnio HfO_2 y la segregación en forma de inclusiones del óxido de itrio Y_2O_3 , que constituye el elemento dopante y estabilizante de los granos de la fase de dióxido de hafnio HfO_2 cúbica (2).

Los clichés de la figura 2, en la parte inferior izquierda y derecha, representan, respectivamente, la cartografía realizada con un Espectrómetro con Dispersión de Energía para el elemento oxígeno y, a título de referencia, un cliché MEB en modo de electrones retrodifundidos del material que comprende un 8% de Y_2O_3 .

3.2.2 – Materiales cerámicos refractarios que comprenden un 1% en moles de Y_2O_3 .

Para los materiales que comprenden un 1% de Y_2O_3 (de forma típica en los cuales los granos del dióxido de hafnio HfO_2 cúbico están estabilizados con un 0,7% hasta un 1,5% en moles de óxido de itrio Y_2O_3), los granos del dióxido de hafnio HfO_2 cúbico están distribuidos de manera homogénea en el conjunto del volumen del material cerámico. La reunión de varios poros (5) prácticamente ha desaparecido el material.

La distribución es homogénea en el sentido de que no pueden detectarse, por medio de un cliché MEB en modo de electrones retrodifundidos, de segregación, inclusiones (4) de la fase de dióxido de hafnio HfO_2 cúbica (2) en el seno de la fase constituida por el dióxido de hafnio HfO_2 monoclinica (1). Esto tiene por efecto reforzar la resistencia a la fisuración durante ascensos/descensos de la temperatura entre 1.500°C y 1.800°C.

Esta excelente homogeneidad en la microestructura del material implica que este último no tiene puntos en los cuales el óxido de itrio Y_2O_3 esté localmente más concentrado que en el resto del material. En otros términos, se vuelve a encontrar en la práctica en el conjunto del volumen del material el contenido de un 0,7% hasta un 1,5%, de manera preferente de un 1%, en moles de óxido itrio Y_2O_3 . Esto tiene como ventaja que la temperatura de solidus es prácticamente la misma en cualquier punto del material, a saber del orden de los 2.800°C, y que no ha sido rebajada localmente debido a un contenido en óxido de itrio Y_2O_3 mayor, lo que entrañaría puntos calientes, que son el origen de una fragilidad mecánica para el material.

4 - Características de los materiales cerámicos refractarios que comprenden un 1%, un 3%, un 5% y un 8% en moles de Y_2O_3 .

4.1 - Medida de la compacidad.

Con el fin de determinar la compacidad, se ha llevado a cabo el cálculo, que se detalla a continuación, para el material cerámico, refractario, fabricado en el ejemplo 2, y que comprende un 5% en moles de Y_2O_3 , de la manera siguiente:

- 1) Se ha calculado la densidad de la fase cúbica de dióxido de hafnio HfO_2 , que comprende un 5% en moles de Y_2O_3 (fase denominada a continuación en el cálculo "solución sólida cúbica") por medio de los datos del documento, que han sido indicado más arriba, de los autores N. ISUPOVA. Los autores de este documento han puesto en evidencia que el parámetro de malla del dióxido de hafnio HfO_2 en fase cúbica varía con el porcentaje de Y_2O_3 y con la temperatura de calcinación.

A partir de ese documento, pueden ser estimadas las magnitudes cristalográficas de la solución sólida cúbica, que resulta de una calcinación a 1.600°C. El parámetro de malla de la solución sólida cúbica se estima de este modo con un valor de 5,105 Å. Por lo tanto, el volumen de la malla es: $V_{\text{malla } 5\%} = (5,105 \cdot 10^{-10})^3 = 1,3304 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$.

Estos autores han establecido, de igual modo, que la solución sólida cúbica tiene una estructura de tipo fluorita de fórmula $(\text{Hf}_{(1-2x)} \text{Y}_{2x}) \text{O}_{(2-x)}$. Esta estructura presenta un número de motivo $Z = 4$.

Por otra parte, puesto que 100 moles de solución sólida cúbica contienen un 5% en moles de Y_2O_3 , entonces $x = 0,05$ moles.

Por lo tanto, la masa molar (M molar 5%), la masa de una malla (m 5%), y la densidad para la solución sólida cúbica se calculan de la manera siguiente:

i) $M \text{ molar } 5 \% = (1 - 2x) M_{\text{Hf}} + 2x M_{\text{Y}} + (2 - x) M_{\text{O}} = (1 - (2 \times 0,05) \times 178,5) + (2 \times 0,05 \times 88,9) + (2 - 0,05) \times 16 = 200,74 \text{ g/mol}$

5 ii) $m \text{ } 5 \% = M \text{ molar } 5 \% / \text{Número de Avogadro} = 200,74 / 6,023 \cdot 10^{23} = 3,33 \cdot 10^{-22} \text{ g}$

iii) $\text{densidad } 5 \% = (m \text{ } 5 \% \times Z) / V \text{ (cm}^3\text{)} = (3,33 \cdot 10^{-22} \times 4) / 1,3304 \cdot 10^{-22} = 10,01 \text{ g.cm}^{-3}$

2) a continuación se ha calculado la densidad teórica de cada material teniendo, teniéndose en consideración las contribuciones respectivas de las densidades de las fases de dióxido de hafnio HfO₂ monoclinica (Dm = 9,68 g/cm³) y cúbica, en función de la fracción volúmica que cada fase ocupa en el material.

10 El cálculo a partir de los valores de la tabla 2 es el siguiente:

Densidad (HfO₂ - HfO₂ +5% Y₂O₃) = (Vm x Dm) + (Vc x Dc) = 9,84 g.cm⁻³

Tabla 2

HfO ₂ + 5 % en moles de Y ₂ O ₃ sinterizado a 1.600°C durante 1 h			
Fase monoclinica		Fase cúbica con un 5 % en moles de Y ₂ O ₃	
Fracción volúmica (Vm)	Densidad (Dm)	Fracción volúmica (Vc)	Densidad (Dc)
56,8 %	9,68 g/cm ³	43,2 %	10,01 g/cm ³
Densidad total = 9,84 g.cm ⁻³			

15 3) Se ha calculado la compacidad de la solución sólida cúbica formándose la relación entre la densidad teórica determinada en el punto 2 y la densidad medida según el método usual por geometría:

Compacidad = (8,78 / 9,84) x 100 = 90,8 %.

20 Se han llevado a cabo cálculos similares para los materiales cerámicos refractarios con un 1%, con un 3% y con un 8% en moles de Y₂O₃ (tales como los que han sido fabricados en los ejemplos 1 y 2 indicados más arriba) así como para los materiales correspondientes con 0% y con un 0,5% en moles de Y₂O₃. Las compacidades (designadas como C₁) determinadas de este modo están mostradas en la tabla 3, que se ha reproducida en la figura 3.

4.2 - Medida de otras características.

Se han determinado otras características para los materiales cerámicos, elaborados en los ejemplos que han sido indicados más arriba. Los resultados están agrupados en la tabla 3, que está reproducida en la figura 3. Estos resultados han sido obtenidos de la manera siguiente.

25 Como se ha indicado más arriba, la porosidad es el complemento de la compacidad (designada como C₁) tal como se ha calculado en el ejemplo indicado más arriba (estas dos magnitudes están expresadas en porcentaje volúmico del material). La porosidad es determinada entonces substrayendo la compacidad al volumen total del material cerámico, refractario, de la invención.

30 Por otra parte, la porosidad es de dos tipos: abierta o cerrada. La porosidad abierta se mide por un método conocido por el técnico en la materia tal como el método de inmersión, realizada con una campana en vacío. Su substracción a la porosidad total permite obtener el valor de la porosidad cerrada.

En cuanto al carácter no interconectado de la porosidad abierta del material cerámico, refractario, de la invención, este se aprecia cualitativamente con ayuda de métodos conocidos por el técnico en la materia, que muestran el

carácter no pasante de tales poros.

Entre estos métodos figura un ensayo de estanqueidad, tal como el ensayo de burbujeo. Este ensayo consiste en sumergir en un recipiente de agua una muestra del material, por ejemplo un tubo cerrado en una extremidad. A continuación se inyecta aire bajo presión en el interior del tubo cuya extremidad cerrada está dirigida hacia arriba. Si la porosidad abierta es "pasante" el aire atravesará la pared del tubo hasta que se formen burbujas de aire en su superficie externa. Por el contrario, si los poros abiertos no están interconectados, el tubo es estanco y no aparecerá ninguna burbuja de aire.

Otro método consiste en realizar varias secciones en el material y examinar por medio de un cliché, realizado por medio de un MEB en electrones secundarios si los poros abiertos de este material están interconectados o no. A título de ejemplo, las figuras 4A y 4B representan un cliché MEB de este tipo, que ha sido realizado sobre una sección de un material cerámico, refractario, de la invención, que comprende un 3% en moles de Y_2O_3 . Estas figuras muestran claramente que los poros, que desembocan en la superficie del material (poros abiertos) no están interconectados. De igual modo, este método puede ser utilizado para llevar a cabo la determinación del carácter interconectado, o no, de los poros cerrados.

De igual modo ha sido medida la compacidad C_2 . Esta corresponde a la compacidad del material después del paso a $1.800^\circ C$. Esta compacidad ha sido determinada de conformidad con la metodología expuesta en el punto 4.1, después de haber mantenido los materiales cerámicos durante 30 minutos a una temperatura de $1.800^\circ C$ y dejando, a continuación, que se enfríen de conformidad con la inercia del horno. La compacidad no ha sido medida para los materiales cerámicos que comprenden un 0,5%.

La diferencia entre las compacidades C_1 y C_2 permite llevar a cabo la determinación de la amplitud de la diferencia de volumen del material cerámico durante un enfriamiento, que comprenda el paso a una temperatura de aproximadamente $1.700^\circ C$.

Por último no se ha comprobado cualquier fisuración en los materiales cerámicos, que comprenden entre un 3 y un 8% de Y_2O_3 . La fisuración observada del material cerámico, que comprende un 1% de Y_2O_3 , era muy superficial. Las fisuras han aparecido únicamente sobre los bordes de la pastilla, no se ha detectado cualquier otro tipo de fisura por medio de la microscopía óptica.

Por medio de la lectura de las diferentes características de la tabla 3 de la figura 3, se pone principalmente de manifiesto que:

- los materiales cerámicos refractarios de la invención, que comprenden desde un 3% hasta un 8% en moles de Y_2O_3 , pueden presentar una porosidad comprendida entre un 8% y un 15% y una porosidad cerrada comprendida entre un 7% y un 15%. La porosidad abierta es generalmente de un 0,5% aproximadamente.
- los materiales cerámicos refractarios de la invención, que comprenden desde un 3 hasta un 5% en moles de Y_2O_3 pueden presentar una porosidad comprendida entre un 8% y un 11% y una porosidad cerrada comprendida entre un 7% y un 11%. La porosidad abierta es generalmente de un 0,5% aproximadamente.
- los materiales cerámicos refractarios de la invención, que comprenden entre un 0,7% y un 1,5% en moles de Y_2O_3 pueden presentar, al menos, una de las características siguientes: una porosidad comprendida entre un 4% y un 6%, una porosidad cerrada comprendida entre un 1% y un 5%, una porosidad abierta comprendida entre un 0,5% y un 2%, que crece cuando disminuye el número de moles de Y_2O_3 , una compacidad comprendida entre un 96% y un 97%, granos de dióxido de hafnio HfO_2 cúbico que ocupan entre un 5% y un 18% del volumen de dicho material cerámico.

Por otra parte, de manera preferente, la microestructura de los materiales cerámicos refractarios, de conformidad con la invención, que comprenden desde un 0,5% hasta un 8% en moles de óxido de itrio Y_2O_3 es tal que:

- los granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura monoclinica presentan una forma alargada y/o un tamaño medio comprendido entre $1 \mu m$ y $3 \mu m$,
- los granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura cúbica, estabilizada con el óxido de itrio Y_2O_3 , presentan una forma simétrica de sección cuadrada y/o un tamaño medio comprendido entre $3 \mu m$ y $15 \mu m$.

Estas características microestructurales pueden ser determinadas principalmente con ayuda de clichés MEB del material de la invención, después de un tratamiento con un método conocido por el técnico en la materia, tal como un pulido seguido de un ataque térmico o químico en las uniones de grano. Las figuras 5A y 5B representan tales clichés para los materiales cerámicos refractarios de la invención que comprenden, de manera respectiva, un 8% y un 5% en moles de óxido de itrio Y_2O_3 . Estas figuras hacen aparecer claramente algunas de las características

microestructurales, que han sido citadas más arriba para los granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura monoclinica (1) y cúbica (2), estabilizada con el óxido de itrio Y_2O_3 .

5 Los materiales cerámicos, que comprenden un 1% en moles (en la practica desde un 0,7% hasta un 1,5%) de Y_2O_3 se han revelado particularmente interesantes puesto que conjugan una elevada temperatura de solidus, un grado de porosidad cerrada que puede ser elevado, una buena resistencia a la fisuración, una compacidad elevada y una pequeña expansión volúmica durante un enfriamiento por debajo de los 1.800°C . Su compacidad (y, por lo tanto, su densidad) elevada tiene igualmente como consecuencia que estos materiales presenten un mejor comportamiento mecánico, en particular hasta una temperatura de 2.600°C .

10 Se pone de manifiesto claramente por la descripción dada más arriba, que la microestructura de un material cerámico refractario, que presenta una compacidad mayor que un 85%, le confiere propiedades que le hacen apto para entrar en la composición de las piezas de estructura de los hornos, que están destinados a llevar a cabo el estudio del comportamiento de un combustible nuclear durante un accidente de fusión de un núcleo de reactor nuclear. En particular, un material de ese tipo no se fisura durante los ciclos de ascenso y de descenso de la temperatura, que incluyan el intervalo comprendido entre 1.500°C y 1.800°C , y tiene una temperatura de solidus mayor que 2.500°C .

15 De forma más general, un material de ese tipo puede entrar igualmente en la composición de un aparato de instalaciones de análisis térmicos a temperaturas elevadas tales como los aparatos de Análisis Termo-Gravimétrico (ATG), de Análisis Térmico Diferencial (ATD) o un dilatómetro.

REIVINDICACIONES

1. Material cerámico refractario, que tiene una temperatura de solidus comprendida entre 2.500°C y 2.800°C, que presenta una compacidad mayor que un 85% y cuya microestructura es tal, que dicho material está compuesto por, y comprende:

- 5 - granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura monoclinica (1);
- granos de dióxido de hafnio HfO_2 de estructura cúbica (2), estabilizada con el óxido de itrio Y_2O_3 , cuyo óxido de itrio Y_2O_3 representa entre un 0,5% y un 8% en moles con relación al número total de moles de dióxido de hafnio HfO_2 ;
- poros cerrados (3);
- 10 - poros abiertos, que no están interconectados.

2. Material cerámico refractario según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos poros abiertos representan menos de un 3%, de manera preferente menos de un 1%, de una manera todavía más preferente representan aproximadamente un 0,5% del volumen de dicho material cerámico.

- 15 3. Material cerámico refractario según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dicho dióxido de hafnio HfO_2 cúbico está estabilizado con una proporción comprendida entre un 3% y un 8% en moles de óxido de itrio Y_2O_3 , con el fin de formar en dicho dióxido de hafnio HfO_2 monoclinico inclusiones (4), cada una de las cuales comprende, respectivamente, al menos un poro cerrado (3).

4. Material cerámico refractario según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho dióxido de hafnio HfO_2 cúbico está estabilizado con una proporción comprendida entre un 3% y un 5% en moles de óxido de itrio Y_2O_3 .

- 20 5. Material cerámico refractario según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque dichos poros cerrados presentan un tamaño medio de 3 μm .

6. Material cerámico refractario según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque dichos granos de dióxido de hafnio HfO_2 monoclinico ocupan desde un 37% hasta un 61% del volumen de dicho material cerámico.

- 25 7. Material cerámico refractario según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los granos de dicho dióxido de hafnio HfO_2 cúbico están estabilizados con una proporción comprendida entre un 0,7% y un 1,5% en moles de óxido de itrio Y_2O_3 .

8. Material cerámico refractario según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho material presenta una compacidad comprendida entre un 96% y un 97%.

- 30 9. Material cerámico refractario según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque dicho dióxido de hafnio HfO_2 cúbico está estabilizado con un 1% en moles de óxido de itrio Y_2O_3 .

10. Material cerámico refractario según la reivindicación 9, caracterizado porque los granos de dicho dióxido de hafnio HfO_2 cúbico ocupan un 10% del volumen de dicho material cerámico.

- 35 11.- Material cerámico refractario según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque dicho material tiene una temperatura de solidus de 2.800°C aproximadamente.

12. Material cerámico refractario según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque los granos de dicho dióxido de hafnio HfO_2 cúbico están distribuidos de manera homogénea en el conjunto del volumen de dicho material cerámico.

- 40 13. Procedimiento de fabricación por pulvimetalurgia del material cerámico refractario, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

(i) la obtención de una mezcla seca de un polvo de dióxido de hafnio HfO_2 y de un polvo de óxido de itrio Y_2O_3 , siendo mezclado cada uno de esos óxidos según las proporciones en moles en las que debe encontrarse en dicho material cerámico,

(ii) la granulación por peletización de dicha mezcla seca bajo agitación, con el fin de obtener una mezcla

- granulada, comprendiendo dicha granulación la pulverización en dicha mezcla seca de una solución acuosa, que comprende, con relación al peso de dicha mezcla seca, un 5% en peso de alcohol polivinílico (PVA) con un peso molecular comprendido entre 50.000 y 90.000 g/mol y un 5% en peso de polietilenglicol (PEG) con un peso molecular comprendido entre 180 y 420 g/mol,
- 5 (iii) el secado de dicha mezcla granulada y, a continuación, el llenado de un molde con dicha mezcla granulada,
- (iv) el prensado uniaxial de dicha mezcla granulada, con el fin de obtener una mezcla compacta, comprendiendo dicho prensado la aplicación de una meseta de tensión de conformado comprendida entre 20 MPa y 50 MPa, de manera preferente igual a 30 MPa,
- (v) la sinterización de dicha mezcla compacta, con el fin de obtener dicho material cerámico refractario.
- 10 14. Procedimiento de fabricación por pulvimetalurgia según la reivindicación 13, caracterizado porque dicha solución comprende, con relación al peso de dicha mezcla seca, un 5% en peso de alcohol polivinílico (PVA) con un peso molecular comprendido entre 50.000 y 90.000 g/mol y un 5% en peso de polietilenglicol con un peso molecular comprendido entre 285 y 315 g/mol (PEG 300).
- 15 15. Procedimiento de fabricación por pulvimetalurgia según la reivindicación 13 ó 14, caracterizado porque dichas etapas (i) de mezclas y/o (ii) de granulación se llevan a cabo bajo agitación de dichos polvos y/o de dicha mezcla seca por medio de un mezclador de polvos cerámicos.
16. Procedimiento de fabricación por pulvimetalurgia según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque dicho secado comprende el calentamiento de dicha mezcla a una temperatura comprendida entre 40°C y 60°C, de manera preferente igual a 50°C.
- 20 17. Procedimiento de fabricación por pulvimetalurgia según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque después de dicha etapa de secado (iii), y antes de dicha etapa de prensado (iv), dicha mezcla granulada es tamizada con el fin de que únicamente contenga ya granulados, cuyo tamaño esté comprendido entre 60 y 250 μm .
- 25 18. Procedimiento de fabricación por pulvimetalurgia según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado porque dicha etapa de prensado (iv) comprende las etapas sucesivas siguientes:
- el aumento de la presión según, al menos, una velocidad comprendida entre 0,1 y 1 MPa/s y, de manera preferente, igual a 0,1 MPa/s, para alcanzar una meseta de tensión de conformado comprendida entre 20 y 50 MPa, de manera preferente igual a 30 MPa,
 - 30 - el mantenimiento de dicha meseta de tensión de conformado durante un periodo de tiempo comprendido entre 60 s y 180 s y, de manera preferente, igual a 120 s,
 - la disminución de dicha meseta de tensión de conformado según una velocidad comprendida entre 0,1 y 1 MPa/s y, de manera preferente, igual a 0,1 Pa/s, con el fin de alcanzar la presión atmosférica.
- 35 19. Procedimiento de fabricación por pulvimetalurgia según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, caracterizado porque dicha sinterización comprende el calentamiento de dicha mezcla compacta a una temperatura comprendida entre 1.550°C y 1.650°C, de manera preferente igual a 1.600°C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 minutos y 90 minutos, de manera preferente igual a 60 minutos.
20. Procedimiento de fabricación por pulvimetalurgia según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, caracterizado porque comprende, después de la etapa (v) de sinterización, además una etapa de mecanización (vi) de dicho material cerámico refractario.
- 40 21. Pieza de estructura que comprende el material cerámico refractario según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

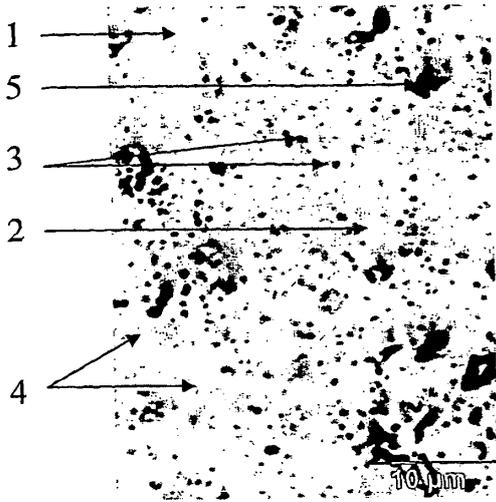


FIG. 1A

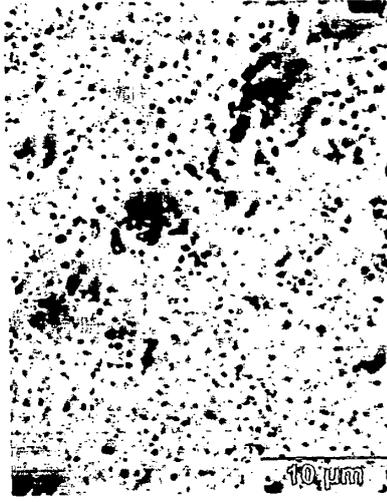


FIG. 1B

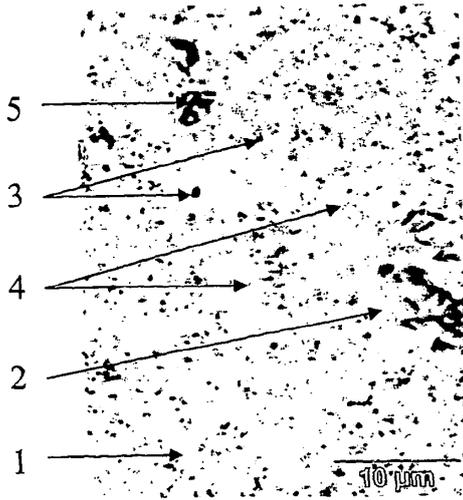


FIG. 1C

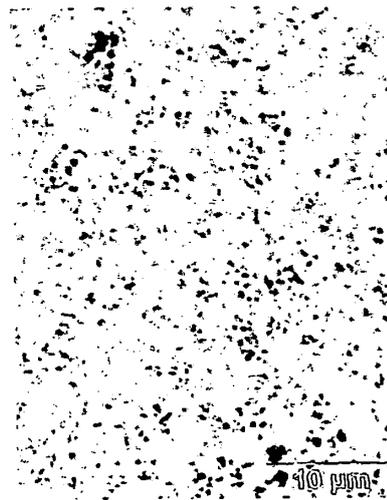


FIG. 1D

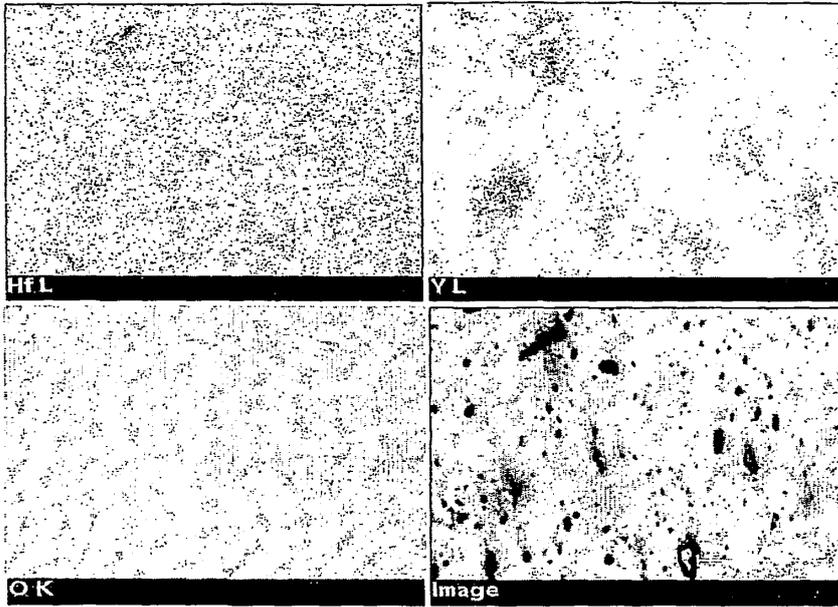


FIG. 2

Moles de Y_2O_3	Temp. de solidus	Compacidad después de la sinterización (C_1)	Porosidad (100 - C_1)	Porosidad abierta (no pasante)	Porosidad cerrada	Compacidad después del paso a 1.888 °C (C_2)	Diferencia de volumen ($C_2 - C_1$)	Fisuras
8 %	2500 °C	86,3 %	13,7 %	0,4 %	13,3 %	88,8 %	2,31 %	no
5 %	2500 °C	90,8 %	10,7 %	0,4 %	10,3 %	91,6 %	0,79 %	no
3 %	2610 °C	91,8 %	8,2 %	0,5 %	7,7 %	92,5 %	0,72 %	no
1 %	2800 °C	96,4 %	3,6 %	0,5 %	3,1 %	96,6 %	0,24 %	~ no
0,5 %	2805 °C	96,0 %	4,0 %	2,9 %	1,1 %	/	/	~ si
0 %	2810 °C	96,0 %	4,0 %	3,6 %	0,4 %	98,5 %	1,63 %	si

FIG. 3

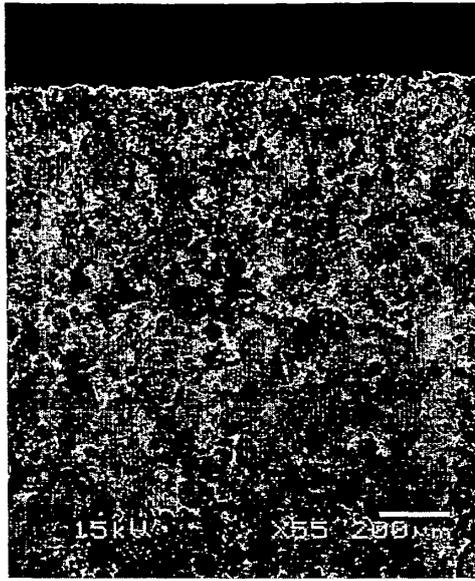


FIG. 4A

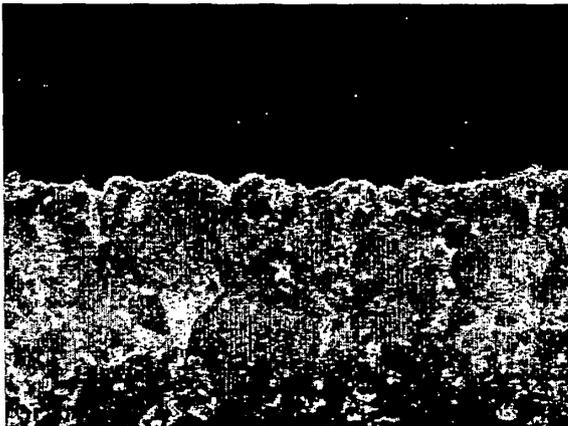


FIG. 4B

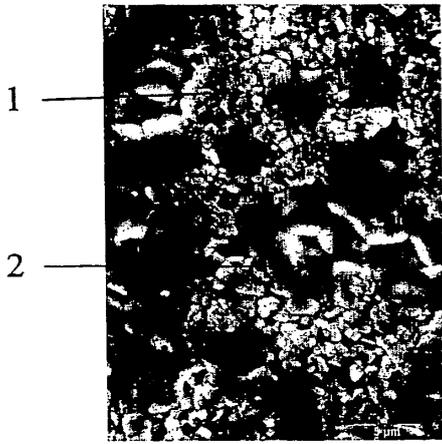


FIG. 5A

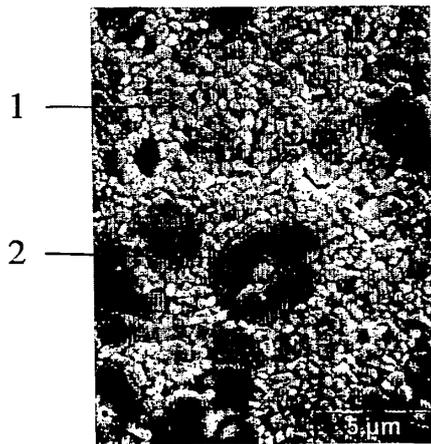


FIG. 5B