

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 382**

51 Int. Cl.:  
**C04B 35/38** (2006.01)  
**C04B 35/565** (2006.01)  
**C22C 29/02** (2006.01)  
**C22C 29/18** (2006.01)  
**H05B 3/14** (2006.01)  
**C04B 35/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99935200 .8**  
96 Fecha de presentación: **05.07.1999**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1123908**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2001**

54 Título: **MATERIAL COMPOSITE RESISTENTE A LAS ALTAS TEMPERATURAS Y RESISTENTE AL CALOR "REFSIC".**

30 Prioridad:  
**07.07.1998 RU 98114123**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2011**

73 Titular/es:  
**UCHREZHDENIE ROSSIISKOI AKADAMII NAUK INSTITUT  
FIZIKI TVERDOGO TELA RAN (IFTT RAN)  
Akademika Osipiana, d.2, p/o Chernogolovka  
Moskovskaya obl., 142432, RU**

72 Inventor/es:  
**GNESIN, Boris Abramovich y  
GURZHIYANTS, Pavel Artemovich**

74 Agente: **Morgades Manonelles, Juan Antonio**

ES 2 368 382 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).

**DESCRIPCION**

Material composite resistente a las altas temperaturas y resistente al calor "refsic"

**5 CAMPO TÉCNICO**

La presente invención se refiere a unos materiales destinados a utilizarse en un medio oxidante con temperaturas altas, que comprende la realización de unos calefactores eléctricos de alta temperatura, piezas, sensores y herramientas que funcionan a temperaturas de hasta 1900°C y superiores.

**10 TÉCNICA ANTERIOR**

En la técnica se conocen unos materiales composite refractarios producidos empleando técnicas de pulvimetalurgia, con una matriz de disiliciuro de molibdeno ( $\text{MoSi}_2$ ), reforzada con unas fibras de SiC. La concentración total de carburo de silicio en este caso no supera el 40% en volumen. A fin de preservar las altas propiedades de la fibra de carburo de silicio, la temperatura de la interacción de difusión entre el disiliciuro de molibdeno y el carburo de silicio se limita a 1400°C.

Un inconveniente del que adolece el material resultante es una alta porosidad y la propensión a la formación de grietas, en particular tras someterse a ciclos de temperatura. Además, es necesario utilizar un equipo costoso para la compresión en caliente a 1375°C durante 1 a 1,5 horas a una presión de 28 a 240 MPa. Las altas propiedades mecánicas del material se preservan únicamente a temperaturas no superiores a 1400°C (M.J. Maloney, R.J. Hecht, Development of continuous-fiber-reinforced  $\text{MoSi}_2$ -base composites, Materials Science and Engineering, v. A155, 1992, páginas 19-31).

La técnica anterior más relevante para la invención propuesta es el material composite de alta temperatura producido mediante técnicas de pulvimetalurgia y que comprende entre el 15 y el 45 % en volumen de carburo de silicio en una matriz de disiliciuro de molibdeno. Dicho material presenta una porosidad baja (R.M. Aikin, Jr., Strengthening of discontinuously reinforced  $\text{MoSi}_2$  composites at high temperatures, Materials Science and Engineering, vol. A155, 1992, páginas 121-133).

Los inconvenientes principales del material son su estabilidad insuficiente al someterse a los ciclos de temperatura (calentamiento repetido hasta alcanzar las temperaturas de trabajo y enfriamiento tras el funcionamiento), en particular en el caso de unos cambios de temperatura bruscos (choques térmicos); y un nivel insuficiente de resistencia al calor. Los insumos de trabajo y los gastos que implica la realización de unos productos de configuraciones intrincadas y tamaño grande aumentan, ya que los materiales conocidos que comprenden disiliciuro de molibdeno y carburo de silicio se producen empleando unas técnicas de pulvimetalurgia que requieren la preparación de unas fibras y de unos polvos de grano fino de partida, la mezcla de los mismos, así como la utilización de una compresión en caliente técnicamente complicada y costosa a temperaturas de 1300 a 1800°C durante 1 a 10 horas en el vacío o en una atmósfera protegida bajo una presión de hasta 310 MPa.

**ESENCIA DE LA INVENCION**

Un objetivo de la presente invención es proporcionar unos materiales con una resistencia al calor, una resistencia a los choques térmicos y una termoestabilidad altas, viniendo ello asegurado mediante la introducción de unos disiliciuros, de diferente composición y en diferentes cantidades, en el material, obteniendo un material con unas proporciones diferentes de las fases principales (siliciuros de metales de punto de fusión alto, carburo de silicio y carbono) con estructura diferente (disposición mutua de las fases, su tamaño y forma, orientación cristalográfica, etc.) y, por lo tanto, con una combinación diferente de las propiedades útiles indicadas.

Dicho objetivo se obtiene de tal modo que un material composite que comprende disiliciuro de molibdeno y carburo de silicio, comprenda además  $\text{W}_5\text{Si}_3$  y  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  y/o  $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$  y/o  $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3\text{C}$ , así como  $\text{WSi}_2$  y/o  $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$  con la proporción de los componentes (en % en volumen) siguiente:

55	$\text{W}_5\text{Si}_3$ y $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ y/o $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$ y/o $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3\text{C}$ Carburo de silicio Disiliciuros de tungsteno y/o molibdeno $\text{WSi}_2$ y $\text{MoSi}_2$ y/o $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$	15-85%, 2-85%,  0,8-55%,
----	--	-----------------------------------

60 oscilando la proporción de molibdeno y tungsteno en la masa total de los metales de punto de fusión alto en el material dentro de (% en peso):

Mo	7-80%,
W	20-93%

65

El material composite puede comprender asimismo renio en una proporción de 0,5 a 20 de porcentaje atómico del contenido total del molibdeno y tungsteno sustituido por el mismo en el material.

5 Además, el material composite puede comprender adicionalmente unas inclusiones de fibras de carbono y/o grafito que sustituyen parcialmente al carburo de silicio, en un 5 al 80% en volumen del volumen no ocupado por los siliciuros de los metales de alto punto de fusión.

10 Además, el material composite puede realizarse de una pluralidad de capas, siendo las capas interiores del mismo de grafito y/o unas capas de tela de carbono pirocompactado o de otro material de carbono denso o de carburo de silicio.

15 Por otra parte, el material composite puede contener en las fases de siliciuro por lo menos un elemento del grupo de tántalo, niobio, titanio, zirconio, hafnio, con la proporción siguiente de dichos componentes con respecto a la masa total de molibdeno y tungsteno que sustituyen, en % en peso: Ta, 0,1 a 18; Nb, 0,1 a 8; Ti, 0,05 a 10; Zr, 0,05 a 8; Hf, 0,1 a 16.

Además, el material composite puede contener poros que ocupen del 15 al 78% del volumen del material.

20 El material composite puede contener asimismo en su composición por lo menos uno de los elementos que fijan activamente oxígeno: boro, germanio, aluminio, magnesio, bario, estroncio, calcio, sodio, potasio, itrio, escandio, y elementos de tierras raras (lantanoideos) en un porcentaje del 0,1 al 2% en peso.

25 La esencia de la presente invención radica asimismo en que un calefactor eléctrico de alta temperatura se realiza a partir de un material composite según la presente invención, en el que diferentes partes del calefactor pueden realizarse a partir de diferentes variantes de los compuestos o estructuras del material composite; dicho calefactor eléctrico de alta temperatura puede realizarse en su totalidad a partir de dicho material o con únicamente la parte activa del calefactor eléctrico o la parte de temperatura más alta de los conductores de corriente realizada a partir de dicho material.

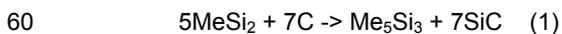
30 La esencia de la presente invención radica asimismo en que la pieza estructural que funciona a una temperatura alta puede realizarse en su totalidad a partir del material composite de la presente invención, realizándose unas partes de dicha pieza a partir de diferentes variantes de las composiciones o estructuras del mismo; dicha pieza puede realizarse en su totalidad a partir de dicho material o únicamente la parte de más alta temperatura de dicha pieza puede realizarse a partir de dicho material.

35 Se ha establecido experimentalmente, que valores relativamente próximos de los factores de expansión térmica de las fases que entran en la composición del material composite,  $(3-19) \times 10^{-6}$ /grado, en todo el intervalo de temperatura de su existencia en la forma sólida, la aparición de una plasticidad perceptible en las fases de siliciuro a temperaturas superiores a 1100°C, permiten evitar la formación de grietas tanto cuando se prepara el material composite como durante los ciclos de temperatura a que se somete el mismo, si dichas fases se utilizan en las proporciones indicadas en las reivindicaciones. Todas dichas fases son químicamente compatibles entre sí a temperaturas inferiores a 1850°C, las variaciones de solubilidad mutuas con temperatura para los componentes principales son insignificantes, y ello contribuye asimismo a la resistencia al calor y estabilidad de los materiales de la presente invención durante los ciclos de temperatura a los que se someten.

40 La utilización de unas composiciones  $\text{MeSi}_2\text{-Me}_5\text{Si}_3$  de tipo eutéctico con temperaturas superiores a 1900°C hace posible tratar una amplia gama de materiales de carbono y de carburo de silicio con masas fundidas de siliciuro. Dichas masas fundidas humedecen adecuadamente tanto los materiales de carbono como los de carburo de silicio, penetrando bajo el efecto de las fuerzas de capilaridad en todos los huecos de su interior: poros, grietas, grietas capilares, etc. Como resultado de ello, la porosidad de los materiales obtenidos, por regla general, no supera el 10% en volumen, siendo normalmente del 3 al 5%.

55 Si la porosidad resulta útil, por ejemplo desde el punto de vista del aumento de la resistencia eléctrica o de la reducción de la conductividad térmica del material, puede proporcionarse expresamente dentro de los límites controlados, indicados en las reivindicaciones.

Cuando el material composite propuesto se prepara a partir de unos materiales de partida que comprenden carbono, se utilizan unas reacciones de desplazamiento (Me = Mo, W):



65 Ello permite, debido a la interacción de difusión de la masa fundida de los siliciuros con los materiales de carbono, el aumento de la fracción de volumen de carburo de silicio en el material composite resultante, en comparación con la composición de la pieza en bruto antes de su tratamiento con la masa fundida, utilizando para dicha finalidad el

carbono, los disiliciuros de molibdeno y tungsteno contenidos en la pieza en bruto. En tal caso se puede proporcionar una capa de carburo de silicio sobre la superficie de las capas de carbono y convertir, totalmente o parcialmente, las fibras de carbono en fibras de carburo de silicio, y las capas de tela de carbono en un esqueleto de carburo de silicio.

5 En el caso de que se utilice una pieza en bruto de carburo de silicio, dicho esqueleto resulta modificado tras la interacción con las masas fundidas de siliciuro debido a la recristalización parcial del carburo de silicio.

10 La elección para resolver una tarea práctica particular de una proporción óptima entre los metales de alto punto de fusión principales, molibdeno y tungsteno, que forman parte de la composición y se sustituyen isomórficamente entre sí en las fases de siliciuro  $\text{MeSi}_2$  y  $\text{MeSi}_5\text{Si}_3$ , va asociada con su efecto diferente sobre las propiedades finales del material obtenido. Un incremento de la concentración de molibdeno a expensas del tungsteno permite obtener un material más ligero con una resistencia al calor superior en el aire de hasta  $1500^\circ\text{C}$ . Un incremento del contenido relativo de tungsteno a expensas del molibdeno hace aumentar la resistencia al calor, la resistencia a los choques térmicos, y mejora la compatibilidad del componente siliciuro del material con sus partes de carbono y carburo de silicio en los ciclos de temperatura en el caso de unos materiales composite resistentes a la temperatura y refractarios con componentes de carbono y carburo de silicio. Una concentración más alta de los elementos de aleación de siliciuro indicada en las reivindicaciones hace aumentar asimismo la resistencia mecánica de dichos materiales y hace posible la mejora de la resistividad eléctrica. Los filamentos de carbono y las capas de tela de carbono, incluidas las capas de material de carburo de silicio formadas a partir de unos filamentos de carbono y a partir de unas capas de tela de carbono, así como grafito o entre capas de carbono-carbono, hacen posible dotar al material de una resistencia a la rotura superior, reducir la densidad del material refractario y resistente a la temperatura. La introducción de una fase y/o unas fases de  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  y/o  $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{C}$  (en la que Me es W y/o Mo) junto con las fases  $\text{MeSi}_2$  hace posible variar la resistividad eléctrica de los calefactores eléctricos producidos de este modo dentro de una gama relativamente amplia, para proporcionar una resistencia al calor alta y una resistencia a los choques térmicos alta dentro de una amplia gama de temperaturas, de hasta  $1900$  a  $2000^\circ\text{C}$ .

20 La utilización de tungsteno y/o renio para sustituir el molibdeno en los siliciuros  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  y  $\text{MeSi}_2$  en los rangos indicados en las reivindicaciones permite un aumento sustancial de la resistencia al calor del material en comparación con la utilización de molibdeno únicamente. El molibdeno y/o el renio en los siliciuros permite proporcionar una resistencia al calor alta en una amplia gama de temperaturas. El tungsteno y/o el renio, cuando su contenido en siliciuros aumenta a expensas del molibdeno, proporciona un aumento de la resistencia a los choques térmicos. Mediante la aleación con renio en cantidades próximas al límite superior indicado en las reivindicaciones se puede originar la formación de una fase basada en  $\text{ReSi}$ .

30 La fase principal que refuerza el material composite para el funcionamiento a temperaturas altas es el carburo de silicio que estaba presente, o bien de antemano en el carburo o bien en la pieza en bruto de carburo de silicio siendo tratada con formas o masas fundidas de siliciuro mediante unas reacciones (1, 2) en el curso de la preparación de unos materiales composite refractarios y resistentes a la temperatura. Como resultado del tratamiento con unas masas fundidas de siliciuro, el carburo de silicio puede recristalizar en las piezas en bruto en modificaciones diferentes, incluyendo la fase cúbica  $\beta\text{-SiC}$ . La obtención de unas cristalitas de carburo de silicio de  $10$  a  $30\text{nm}$  y menores de sección transversal es lo más favorable para las propiedades mecánicas del material composite. Las fibras de carbono de alta resistencia mecánica preservadas como resultado de la interacción de los siliciuros con la masa fundida pueden servir asimismo como una fase de refuerzo en los materiales composite propuestos.

40 Los materiales composite propuestos pueden utilizarse como un recubrimiento de protección en diferentes materiales de carbono o de carburo de silicio contra la oxidación con temperaturas altas.

50 Las fases de siliciuro con la conductividad de tipo metálico determinan unas propiedades del material composite tales como la resistencia al calor y la conductividad eléctrica. El carburo de silicio es un semiconductor típico, sus propiedades pueden revelar con suficiente fidelidad las propiedades de los materiales resultantes. Utilizando diferentes combinaciones de las fases que constituyen el material, sus proporciones en volumen y estructuras ("métodos de empaquetado" de las fases en espacio), es posible obtener unos tipos, que difieren cualitativamente, de la dependencia de la temperatura de la resistencia eléctrica de los calefactores realizados a partir del material composite según la presente invención.

60 La presencia de unos intervalos de concentración relativamente amplia de la existencia de unas mezclas eutécticas de fases de  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  -  $\text{MeSi}_2$  permite la utilización de diferentes composiciones para tratar con aleaciones teniendo lugar reacciones (1, 2). El silicio que queda tras la siliconización de los materiales carbonosos entra asimismo fácilmente en las composiciones eutécticas de siliciuro, desplazando el equilibrio de fase tras la cristalización hacia los disiliciuros de tungsteno y molibdeno. Por consiguiente, los materiales de carbono siliconizado constituyen una de las formas de piezas en bruto utilizadas para obtener unos materiales según la presente invención.

65 La forma y el tamaño de los artículos resultantes dependen de la forma y el tamaño de la pieza en bruto del material composite que debe tratarse con aleaciones. Las fases que no están fundidas por la masa fundida de siliciuro o que actúan únicamente parcialmente con la misma son grafitos densos, materiales de carbono y materiales composite de

carbóno, materiales de carburo de silicio y materiales composite de carburo de silicio, fibras de carbóno, telas de carbóno o materiales de carburo de silicio.

El material de carbóno denso puede recubrirse con una capa de protección basada en el material composite de la presente invención, con una subcapa de carburo de silicio opcional intercalada (que tiene un espesor de hasta 50  $\mu\text{m}$ ), formada directamente sobre la superficie del material de carbóno. El carburo de silicio, incluido el caso de que esté presente como una subcapa sobre el material de carbóno, asegura la resistencia al calor, mientras que la protección contra la oxidación por alta temperatura la proporcionan unos siliciuros basados en el tungsteno y el molibdeno predominantes en las capas exteriores de dicho recubrimiento.

El material composite puede presentar de múltiples capas, comprendiendo unas capas de grafito, que son ligeras y estables frente al efecto de los choques térmicos, o unas capas de otro material de carbóno denso, estando protegidas contra la oxidación cada una de dichas capas por unas capas exteriores del material composite con predominancia de las fases de siliciuro y adicionalmente reforzadas desde la superficie por un carburo de silicio formado según las reacciones de desplazamiento. De este modo, además de un incremento de la resistencia al calor y de la termoestabilidad, se proporciona una reducción de la densidad y un incremento de la resistencia a la rotura del material debido a que las capas interiores comprenden un material de carbóno denso. La presencia de las capas interiores de material de carburo de silicio, incluidas las formadas a partir de las capas de tela de carbóno como resultado de la reacción de desplazamiento, permite un incremento de la resistencia al calor del material composite en su globalidad.

Cuando se utilizan unas fibras de carbóno densas, unas piezas en bruto compuestas de polvo o unos componentes de polvo de unas piezas en bruto que contengan un grafito de grano grueso, puede ocurrir que entre el 5% y el 80% del carbóno contenido en el material no reaccione completamente, produciendo carburo de silicio. La resistencia a la temperatura del material composite y su estabilidad frente a los ciclos de temperatura prácticamente no se resienten. Un incremento en la concentración de carbóno libre por encima de dicho límite origina una disminución de la resistencia mecánica y la resistencia a la temperatura.

En las fases de siliciuro se puede introducir tántalo, niobio, titanio, zirconio, hafnio en las cantidades indicadas en las reivindicaciones, así como por lo menos uno de los elementos que se listan a continuación: boro, germanio, aluminio, magnesio, bario, estroncio, calcio, sodio, potasio, itrio, escandio o elementos de tierras raras (lantanoideos), en una cantidad total de 0,1 a 2% en peso; de este modo es posible mejorar propiedades del material composite tales como la resistencia a la temperatura y la resistencia a la deformación. La totalidad de dichos materiales, en más o menos grado, son desoxidantes que contribuyen a retirar oxígeno de los límites del carburo de silicio y siliciuros,; son asimismo unos modificadores, bajo cuya acción tiene lugar un refinado del grano en colonias de  $\text{Me}_5\text{Si}_3 - \text{MeSi}_2$  eutécticas. Para el erbio, dicho fenómeno fue señalado por R. Gibala, A.K. Ghosh, D.C. Van Aken, y otros en "Mechanical behavior and interface design of  $\text{MoSi}_2$ -based alloys and composites", Materials Science and Engineering, v. A155, 1992, páginas 147-158) en el ejemplo de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{MoSi}_2$  eutéctico. Debido a su fuerte propensión a la interacción química con el carbóno, la introducción de tántalo, niobio, titanio, zirconio y hafnio en el material en las cantidades indicadas en las reivindicaciones permite la mejora del grado en que se completa la reacción del carbóno con las masas fundidas de siliciuro y puede originar la formación de unos carburos de dichos metales.

La introducción en las fases de siliciuro, además del molibdeno y el tungsteno, de metales tales como el renio, el titanio, el zirconio, el hafnio, el tántalo y el niobio permite la modificación de las propiedades físicas y de corrosión de las fases de siliciuro.

Utilizando unos materiales composite con una fracción del volumen poroso de 35 a 78%, se puede incrementar la resistencia eléctrica y reducir la conductividad térmica de los materiales propuestos de 1,2 a 3 veces. Los materiales con una porosidad controlable posibilitan una reducción importante de la densidad relativa de los artículos en comparación con los materiales de alta densidad.

La utilización de los materiales composite propuestos, en calefactores eléctricos o en piezas que funcionan a temperaturas altas, heterogéneas en diferentes partes del artículo, materiales con composición química, de fase y estructura diferentes en dichas partes, permite alcanzar unas propiedades diferentes dentro de dichas partes.

Por ejemplo, pueden realizarse unos cables de acometida a partir de grafito protegido contra la oxidación con un recubrimiento descrito en la bibliografía, basado en el carburo de silicio y los silicatos de boro, o con otro recubrimiento conocido, y la parte activa del calefactor eléctrico puede realizarse a partir de un material poroso y denso "REFSIC" según la presente invención, que comprende carburo de silicio y siliciuros de tungsteno y siliciuros de molibdeno.

Si es necesario, la parte de alta temperatura de los cables de acometida o todos los cables de acometida pueden realizarse en su totalidad a partir de dicho material "REFSIC". La superficie entera del calefactor o de la parte del mismo realizada a partir del material "REFSIC" de la presente invención o únicamente una parte de su superficie, sometida a calentamiento bajo condiciones del servicio a unas temperaturas que no superen los 1300°C, puede

dotarse de un recubrimiento de carburo de silicio conocido adicional que fomente la resistencia a la corrosión en el caso de calentamientos de larga duración.

Las masas fundidas basadas en unos siliciuros de metales con un punto de fusión alto, utilizadas para tratar las piezas en bruto, pueden contener en su composición los elementos de aleación mencionados en las reivindicaciones y carbono.

Los materiales composite descritos constituyen una familia completa con una gama muy amplia de propiedades, que hacen posible la selección de la composición óptima y de la estructura para un problema particular que se resuelva.

### Ejemplos de formas de realización según la presente invención

**EJEMPLO 1.** Pegadas sobre la superficie completa de una pieza realizada a partir de grafito, cuya forma y tamaño son próximas a las de un calefactor eléctrico, existen 2 capas de una tela de carbono pirocompactada. Dichas capas se cubren con una masa fundida que comprende molibdeno y tungsteno (en una proporción en peso para los metales de punto de fusión alto (Me) en el material de 80 y 20% respectivamente) y silicio en unas cantidades que aseguren, permitiendo la ablación predominante de los metales de punto de fusión alto, la siguiente proporción de fracciones de volumen de las fases en el material refractario y resistente a la temperatura que realiza un recubrimiento protector sobre el grafito: carburo de silicio, 2%; filamentos de fibra pirocompactados, 8%; fases de  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  y/o  $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{C}$ , 35%; y fase de  $\text{MeSi}_2$ , 55%. El espesor del recubrimiento de protección formado sobre el grafito es de aproximadamente 1,5 mm. En este caso, así como en los ejemplos subsiguientes, las fracciones de volumen de las fases se indican sin tener en cuenta el volumen ocupado por los poros (aproximadamente el 5%). Las temperaturas de funcionamiento del calefactor para el funcionamiento a largo plazo en el aire son de hasta 1650°C. El calefactor resiste unos ciclos de calentamiento y enfriamiento que se alternan bruscamente.

**EJEMPLO 2.** Un tubo realizado a partir de un carburo de silicio autoadherido con un diámetro exterior de 14 mm y un diámetro interior de 7 mm se impregna con una masa fundida que comprende unos metales con un punto de fusión alto (Me, de la que un 7% en peso es Mo y un 93% en peso es W), silicio y carbono. Tras la cristalización, la fracción de volumen de carburo de silicio es 75%; de  $\text{Me}_5\text{Si}_3$ , 15%; y de  $\text{MeSi}_2$ , 10%. Un calefactor tubular de este tipo puede funcionar durante un periodo de tiempo corto en aire y en un medio hidrocarburo a una temperatura de hasta 1850°C, resistiendo unos ciclos de temperatura bruscos.

**EJEMPLO 3.** Una pieza realizada a partir de grafito escindido térmicamente prensado en forma de una pantalla con una densidad próxima a 0,6 g/cm<sup>3</sup> se trata con una masa fundida de  $\text{Me}_5\text{Si}_3$ , +  $\text{MeSi}_2$ , cuya composición es próxima a la eutéctica, conteniendo un 69% en peso de molibdeno, 20% en peso de tungsteno y 11% en peso de renio (sumando ello el 12,3% del peso total de molibdeno y tungsteno) como el metal de punto de fusión alto (Me). Tras el enfriamiento hasta la temperatura ambiente han tenido lugar unas pequeñas distorsiones de la forma de la pieza, la pieza tolera unos ciclos de calentamiento y enfriamiento que se alternan abruptamente, su resistencia a la compresión es superior a 14 kg/mm<sup>2</sup> a una temperatura de aproximadamente 1900°C, siendo las fracciones de volumen de las fases como sigue: SiC, 14,2%;  $\text{Me}_5\text{Si}_3$ , 85;  $\text{MeSi}_2$ , 0,8%.

**EJEMPLO 4.** El material composite de carbono-carbono está cementado ajustadamente disponiéndole encima una capa de tela de carbono pirocompactada parcialmente, tratada con una masa fundida de siliciuros de tipo eutéctico  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  +  $\text{MeSi}_2$ , conteniendo silicio y metales con un punto de fusión alto. Como mezcla de metales con un punto de fusión alto, se utiliza un 81% en peso de tungsteno, un 7% en peso de molibdeno y un 12% en peso de tántalo. Tras la impregnación de la tela con la masa fundida y la cristalización, se forma un recubrimiento sobre la superficie del material composite, que la protege de la oxidación a temperaturas de hasta 1900°C. La pieza puede utilizarse como un soporte para muestras en un horno de inducción que funciona en aire.

**EJEMPLO 5.** Un calefactor eléctrico se produce impregnando cuatro capas de tela de carbono cementadas ajustadamente entre sí, con una masa fundida de  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  +  $\text{MeSi}_2$ , (utilizándose como metal de punto de fusión alto Me una mezcla de 65% en peso de tungsteno, 35% en peso de molibdeno) cuya composición es próxima a la eutéctica, siendo el grado de pirocompactación de dos capas interiores de la pieza en bruto más alto que el de sus dos capas exteriores. La proporción de las fases en la muestra tras la impregnación (en % en volumen): carburo de silicio, 12%;  $\text{Me}_5\text{Si}_3$ , 54%;  $\text{MeSi}_2$ , 28%; fibras de carbono, 6%. El calefactor tolera un ligero doblado elástico y resiste unos calentamientos de corta duración con una temperatura superior a los 1900°C en la superficie.

**EJEMPLO 6.** Un calefactor eléctrico con unos cables de acometida basados en el grafito y la parte activa de un material poroso se realiza impregnando una pieza en bruto, que tiene la forma requerida, con una masa fundida de  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  +  $\text{MeSi}_2$ , (una mezcla que comprende un 20% en volumen de tungsteno y un 80% en volumen de molibdeno se utiliza como el metal de punto de fusión alto). La pieza en bruto que se debe impregnar se prepara compactando sobre un aglutinante orgánico basado en alcohol de polivinilo una pieza en bruto de carburo de silicio en polvo porosa (65% en volumen) (con el tamaño medio del grano de 50 a 60 μm) y unos cables de acometida de grafito pegados previamente ajustadamente con una capa de tela de carbono sobre la totalidad de su superficie. La proporción de las fases en la parte activa de la muestra tras la impregnación es: la fracción de volumen de poros,

48% en volumen. En el 52% restante del volumen, la concentración de volumen relativa de las fases es como sigue: carburo de silicio, 85%;  $\text{Me}_5\text{Si}_3 + \text{MeSi}_2$ , 15%. Todos los granos de carburo de silicio se recubren con una capa protectora de fases de siliciuro. El calefactor se destaca por su peso reducido, su alta resistencia mecánica y su resistividad relativamente alta, y puede funcionar en régimen continuo a la temperatura de 1700°C.

5

#### **Aplicabilidad industrial**

El material composite propuesto y los artículos producidos a partir del mismo pueden producirse en equipos industriales de alta temperatura, por ejemplo, en equipos para la cristalización orientada de óxidos de punto de fusión alto o intermetálicos, con la condición de que las temperaturas disponibles en el proceso sean superiores a 2000°C. El material que debe fundirse y la pieza en bruto que debe impregnarse con la masa fundida se preparan empleando unas técnicas de pulvimetalurgia convencionales. Utilizando los métodos descritos en la bibliografía se pueden preparar unos precursores tecnológicos (piezas en bruto) en forma de materiales de carbono y de carburo de silicio, incluidos los que tienen una composición y estructura heterogéneas.

10

15

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante se proporciona únicamente para facilitar el trabajo al lector. No forma parte del documento de patente europea. A pesar de haberse recopilado las referencias con el máximo esmero, no puede excluirse la posibilidad de que contenga errores u omisiones y la Oficina Europea de Patentes declina toda responsabilidad al respecto.*

10 **Bibliografía ajena a la patente citada en la descripción**

- 15 • **M.J. Maloney ; R.J. Hecht.** Development of continuous-fiber-reinforced MoSi<sub>2</sub>-base composites. *Materials Science and Engineering*, 1992, vol. A155, 19-31
- **R.M. Aikin, Jr.** Strengthening of discontinuously reinforced MoSi<sub>2</sub> composites at high temperatures. *Materials Science and Engineering*, 1992, vol. A 155, 121-133
- 20 • **R. Gibala; A.K. Ghosch; D.C. Van Aken et al.** Mechanical behavior and interface design of MoSi<sub>2</sub>-based alloys and composites. *Materials Science and Engineering*, 1992, vol A155, 147-158

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Material composite refractario y resistente a la temperatura que comprende carburo de silicio y disiliciuro de molibdeno  $MoSi_2$ , **caracterizado porque** comprende además  $W_5Si_3$  y  $Mo_5Si_3$  y/o  $(Mo,W)_5Si_3$  y/o  $(Mo,W)_5Si_3C$  y/o  $Mo_5Si_3C$  y asimismo  $WSi_2$  y/o  $(Mo,W)Si_2$  con la proporción siguiente de los componentes (en % en volumen):
- |    |       |   |            |
|----|-------|---|------------|
| 10 | (i)   | Total de $W_5Si_3$ , $Mo_5Si_3$ , $(Mo,W)_5Si_3$<br>$(Mo,W)_5Si_3C$ y $Mo_5Si_3C$ :     | 15 a 85%,  |
|    | (ii)  | Carburo de silicio:   | 2 a 85%,   |
|    | (iii) | Total de disiliciuros de tungsteno y molibdeno<br>$WSi_2$ y $MoSi_2$ , y $(Mo,W)Si_2$ : | 0,8 a 55%, |
- 15 oscilando la proporción de molibdeno y tungsteno en la masa total de los metales de punto de fusión alto en el material entre (en % en peso):
- Mo 7 a 80%,
  - W 20 a 93%,
- 20 pudiendo el renio sustituir opcionalmente entre el 0,5 y el 20, en % atómico, del molibdeno y del tungsteno en el material, y por lo menos uno de los elementos tántalo, niobio, titanio, zirconio, hafnio puede sustituir opcionalmente al molibdeno y al tungsteno en las fases de siliciuro en las cantidades siguientes con respecto al contenido total de molibdeno y tungsteno (en % en peso): Ta, 0,1 a 18; Nb, 0,1 a 8; Ti, 0,05 a 10; Zr, 0,05 a 8; Hf, 0,1 a 16 y unas inclusiones de grafito y/o fibras de carbono pueden sustituir
- 25 parcialmente al carburo de silicio, en una cantidad de 5 a 80% del volumen no ocupado por los siliciuros de metales de punto de fusión alto Mo, W, Re, Ta, Nb, Ti, Zr y Hf.
- 30 2. Material composite según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende además por lo menos una o más capas interiores de grafito y/o de tela de carbono pirocompactada y/o de otro material denso de carbono y/o de carburo de silicio.
- 35 3. Material composite según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende unos poros que ocupan del 15 al 78% del volumen del material.
- 40 4. Material composite según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende por lo menos uno de los elementos siguientes que fijan activamente oxígeno: boro, germanio, aluminio, magnesio, bario, estroncio, calcio, sodio, potasio, itrio, escandio o elementos de tierras raras (lantanoídes), siendo su contenido total del 0,1 al 2% en peso.
- 45 5. Calefactor eléctrico de alta temperatura, **caracterizado porque** se realiza a partir del material composite según la reivindicación 1, en el que unas partes diferentes del calefactor comprenden unas variantes diferentes de las composiciones o estructuras de dicho material, en el que (i) el calefactor eléctrico entero; (ii) una parte activa del mismo, o (iii) una parte activa y una parte de los cables de acometida de corriente del mismo sometidos a unas temperaturas altas durante el funcionamiento; se realiza a partir de dicho material.
- 50 6. Pieza estructural para la funcionar a una temperatura alta, **caracterizada porque** se realiza a partir del material composite según la reivindicación 1, en la que diferentes partes de la pieza comprenden diferentes variantes de las composiciones o estructuras de dicho material utilizado, pudiéndose realizar la pieza a partir de dicho material (i) totalmente o (ii) únicamente en una parte de la misma sometida a unas temperaturas altas durante el funcionamiento.