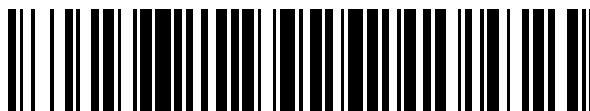


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 163**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/01** (2006.01)

**C04B 37/00** (2006.01)

**B01D 53/22** (2006.01)

**B01D 69/10** (2006.01)

**B01D 69/12** (2006.01)

**B01D 71/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2004 E 04006694 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **13.10.2004 EP 1466694**

54 Título: **Método de formación de una junta**

30 Prioridad:

**21.03.2003 US 393564**

**21.03.2003 US 393954**

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

**23.01.2013**

73 Titular/es:

**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)  
7201 HAMILTON BOULEVARD  
ALLENTOWN, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:

**BUTT, DARRYL P.;  
RYNDERS, STEVEN WALTON;  
CUTLER, RAYMOND ASHTON y  
CAROLAN, MICHAEL FRANCIS**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 394 163 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

Método de formación de una junta

- 5 La presente invención se hizo al menos en parte con fondos del Departamento de Energía de los Estados Unidos de América bajo el programa DE-FC26-97FT96052. El Gobierno de los Estados Unidos de América tiene ciertos derechos sobre la presente invención.

10 **Antecedentes de la invención**

- 10 La presente invención se refiere a un método de formación de una junta en una interfase entre dos cuerpos sinterizados que comprende óxidos metálicos multicomponente de una estructura cristalina específica. Cuando se emplean tales cuerpos sinterizados en un dispositivo tal como un dispositivo de separación de oxígeno, a menudo es obligatorio unir los mismos firmemente o incluso proporcionar una junta estanca a los gases, siendo necesario que dicha junta resista las condiciones de operación de un dispositivo. Los cuerpos sinterizados típicos en los dispositivos anteriores son una membrana de transporte iónico (un electrolito), una interconexión, un soporte, tubos cerámicos, precintos y conductos, etc. Tales cuerpos sinterizados son típicamente uniones tubo a tubo, tubo a placa plana y placa plana a placa plana, respectivamente.

- 20 Cualquier junta forma probablemente el punto más débil de un dispositivo completo. Los puntos débiles son críticos en los casos en los que el dispositivo se somete a condiciones de operación exigentes tales como la temperatura elevada, las diferencias elevadas de presión, o los ambientes altamente oxidantes o reductores que deben soportar los cuerpos sinterizados propiamente dichos. Para proporcionar un dispositivo comercialmente viable, se necesita asimismo que la junta mantenga integridad y compatibilidad mecánica con los cuerpos sinterizados y estanqueidad a los gases incluso cuando se someta a las condiciones de operación. Por lo tanto, una junta ideal debería poseer propiedades químicas y mecánicas comparables a los materiales a los que se va a unir, en especial una estabilidad de ciclo térmico comparable.

- 30 Hasta la fecha, las juntas entre cuerpos sinterizados se han formado utilizando soldaduras metálicas, óxidos nanocristalinos, eutécticos óxido-metal, vidrios y composiciones cerámica-vidrio. Véanse, por ejemplo, S.D. Peteves et al., "The reactive route to ceramic joining: fabrication, interfacial chemistry and joint properties", *Acta mater.* Vol. 46, No. 7, (1998), pp. 2407-2414; Y. Iino, "Partial transient liquid-phase metals layer technique of ceramic metal bonding", *J. of Mat. Sci. Lett.* 10, (1991), pp. 104-106; S. Serkowski, "Application of ceramic-metal eutectics for solid-state bonding between ceramics," *Int. Symp. Ceram. Mater. Compon. Engines*, 4th (Roger Carlsson et al. eds.) (1992) pp. 348-355; M. Neuhauser et al. "Fugen von Technischen Keramiken mit Keramik-Grünfolien," *Ber. DGK*, Vol. 72, No. 1-2, (1995) pp. 17-20; D. Seifert et al. "Verbind poroser mit dichtgesinterter  $Al_2O_3$ -Keramik durch Fugen mit keramischen Folien," *Ber. DGK*, Vol. 73 No. 10 (1996) 585-589; y R. Chaim et al. "Joining of alumina ceramics using nanocrystalline tape cast interlayer," *J. of Materials Research*, 15, (2000) pp. 1724-1728. La unión de cuerpos sinterizados usando eutécticos cerámica-metal tiene la desventaja de necesitar el uso de un metal. Multitud de metales se oxidan a temperaturas elevadas en presencia de aire y por lo tanto requieren el uso de atmósferas reductoras especiales para prevenir la formación de un óxido metálico. Los cuerpos sinterizados que se van a unir pueden no ser estables en estas atmósferas reductoras, lo que daría como resultado la descomposición de los cuerpos sinterizados. La unión de los cuerpos sinterizados usando interfases nanocristalinas tiene la desventaja de necesitar presiones muy elevadas que podrían dañar las partes que se van a unir a causa de la deformación plástica o incluso la fractura.

- 50 El uso de soldaduras, es decir, materiales metálicos, o vidrios, es decir, soluciones sólidas de óxidos metálicos multicomponente, tienen la desventaja de dejar tras de sí una fase interfacial de material de la junta con unas propiedades que difieren y, en la mayoría de los casos, son inferiores a las de los materiales que se están uniendo. Por ejemplo, las soldaduras dejan tras de sí un metal dúctil, que a temperaturas elevadas puede sufrir deformación plástica, ser incompatible con los materiales cerámicos que lo rodean, u oxidarse. De forma similar, las juntas de vidrio pueden tener coeficientes de expansión térmica considerablemente diferentes comparados con los óxidos metálicos multicomponente que las rodean que tienen estructura de tipo perovskita o de tipo fluorita, que dan como resultado tensiones residuales no deseables tras los cambios de temperatura. Además, las juntas de vidrio se volverán blandas y fluidas a temperaturas superiores a sus respectivas temperaturas de transición vítrea. Finalmente, las juntas de vidrio pueden ser químicamente incompatibles con un cuerpo sinterizado de estructura de tipo perovskita o de tipo fluorita a temperaturas elevadas. En cualquier caso, debido al material remanente, la junta se podrá detectar inevitablemente visual o microscópicamente, siendo sus propiedades determinadas por el material de la junta propiamente dicha, y que no por el de los cuerpos que se van a unir.

- 60 Otro método de formación de una junta se desvela en B. H. Rabin, y G. A. Moore "Reaction processing and properties of SiC-to-SiC joints", *Material. Res. Soc. Symp. Proc.* 314, (1993), 197-203, Material Research Society, Pittsburgh. En este documento se desvela que los componentes de SiC se pueden unir usando una mezcla de polvo de Si y C. El documento no dice nada sobre la unión de óxidos del general y en especial sobre la unión de óxidos metálicos multicomponente que tienen estructura de tipo perovskita o de tipo fluorita.

D. Seifert et al. "Verbind poroser mit dichtgesinterter  $Al_2O_3$ -Keramik durch Fugen mit keramischen Folien," Ber. DGK, Vol. 73 No. 10 (1996) 585-589, desvela un método para unir cerámicas de alúmina usando papel metalizado de unión cerámica compuesto por alúmina-óxido de titanio-óxido de calcio-óxido de magnesio. También se describen otros papeles metalizados de unión compuestos por alúmina-óxido de titanio-óxido de calcio-óxido de magnesio-sílice y alúmina-óxido de titanio-óxido de manganeso-óxido de hierro-sílice. La temperatura de unión fue más de 100 °K inferior a la temperatura de sinterización de las cerámicas de alúmina que se iban a unir. Estas composiciones de unión formaron una fase líquida tras el calentamiento a la temperatura de unión. Después de la unión, la junta retuvo la composición de los papeles metalizados de unión y tenía una composición diferente a los cuerpos de alúmina que se unieron. Esta referencia indica que las composiciones de unión que se usaron eran altamente específicas para las cerámicas que iban a unir. Esta referencia no dice nada sobre cómo unir óxidos metálicos multicomponente. De forma específica, no dice nada sobre cómo unir óxidos multicomponente de tipo perovskita.

Otro método para unir cerámicas de alúmina se desvela en M. Neuhauser et al. "Fugen von Technischen Keramiken mit Keramik-Grünfolien," Ber. DGK, Vol. 72, No. 1-2, (1995) pp. 17-20. Este método requiere el uso de papeles metálicos cerámicos hechos de una mezcla de alúmina, sílice y otros óxidos. La presencia de sílice no es deseable dado que la sílice puede ser química o mecánicamente incompatible con las cerámicas que tiene que unir. Además, esta referencia tampoco dice nada sobre cómo unir óxidos metálicos multicomponente.

Un tercer método para unir partes de alúmina usando una mezcla de unión eutéctica  $(Al,Cr)_2O_3-Cr$  se desvela en S. Serkowski, "Application of ceramic-metal eutectics for solid-state bonding between ceramics," Int. Symp. Ceram. Mater. Compon. Engines, 4th (Roger Carlsson et al. eds.) (1992) pp. 348-355. Para obtener la junta, se necesitaron atmósferas especiales de gas para producir presiones parciales de oxígeno extremadamente bajas que permitieran que se fundiera la mezcla de unión. El requisito de estas atmósferas especiales de gas limita las cerámicas con las que se pueden usar las mezclas eutécticas. Multitud de cerámicas no son estables en las condiciones de baja presión parcial de oxígeno necesarias para que se fundan los eutécticos. Las mezclas de unión eutécticas también dan como resultado un material de la junta que es química y mecánicamente distinto a los cuerpos que tiene que unir. Esto tiene un efecto negativo en la estabilidad y la integridad de la junta. Además, esta referencia no dice nada sobre la unión de óxidos metálicos multicomponente.

Un cuarto método para unir alúmina se desvela en R. Chaim et al. "Joining of alumina ceramics using nanocrystalline tape cast interlayer," J. of Materials Research, 15, (2000) pp. 1724-1728. Este método requiere la presión en caliente de las partes de alúmina que se tienen que unir bajo presiones uniaxiales de 55-80 MPa a 1200-1300 °C. Este método tiene la supuesta ventaja de que el material de la junta es química y mecánicamente idéntico a las partes que tiene que unir. Sin embargo, las altas presiones necesarias para producir la junta no son deseables debido a que las altas presiones pueden conducir a la fractura o a la deformación plástica de las partes cerámicas que se tienen que unir. Además, esta referencia tampoco dice nada sobre cómo unir óxidos metálicos multicomponente.

En metalurgia, se ha desarrollado recientemente otro tipo de unión que se denomina unión de fase líquida transitoria (TLP). Véanse, por ejemplo, Y. Zou et al., "Modelling of transient liquid phase bonding", Int. Mat. Rev. Vol. 40, No. 5, (1995), p.181, e I. Tuah-Poku et al., "Study of the Transient Liquid Phase Bonding, etc.", Metallurgical Transactions A Vol. 19A, Marzo de 1988, p. 675. Este proceso cuenta con la formación transitoria de una fase líquida que depende de la difusión de soluto. La tecnología de unión se usa de forma exclusiva en cuerpos metálicos.

El documento de Patente JP08002977 desvela una estructura compuesta preparada por unión de dos fases que tienen estructura de tipo perovskita con una junta que también tiene estructura de tipo perovskita. Las composiciones cerámicas son por ejemplo  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$  y  $La_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,95}O_3$ . La composición de la junta puede ser  $La_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ . La unión se lleva a cabo por revestimiento de una materia prima en suspensión que comprende un aglutinante polimérico y por calentamiento a 1000-1500 °C en presencia de aire con una presión de 0,1 MPa.

Es por lo tanto deseable proporcionar un método para la formación de una junta entre un primer cuerpo sinterizado que comprende un primer óxido metálico multicomponente que tiene una estructura cristalina de tipo perovskita o fluorita y un segundo cuerpo sinterizado que comprende un segundo óxido metálico multicomponente que tiene una estructura cristalina del mismo tipo que la del primer óxido metálico multicomponente, permitiendo dicho método la formación de una junta que es química y mecánicamente compatible con el primer y el segundo cuerpos sinterizados. Es además deseable que la formación de la junta no deje tras de sí una fase interfacial distinguible. Es aún más deseable que el método permitiera de forma adicional la formación de una fase interfacial o junta refractaria y compatible, especialmente una junta que exhiba una estabilidad de ciclo térmico comparable.

También es deseable proporcionar un método para la formación de una junta entre el primer y el segundo cuerpos sinterizados anteriores, en el que la junta tenga propiedades químicas y mecánicas similares a los cuerpos sinterizados que tiene que unir o en el que la junta, si está presente en forma de una fase adicional, pueda incluso tener una composición química similar y una estructura cristalina similar al primer y al segundo cuerpos sinterizados.

65

**Breve resumen de la invención**

Por lo tanto, la presente invención proporciona un método para la unión de al menos dos cuerpos sinterizados para formar una estructura compuesta, comprendiendo dicho método:

- 5 la provisión de un primer cuerpo sinterizado que comprende un primer óxido metálico multicomponente que tiene una primera estructura cristalina seleccionada entre el grupo que consiste en una estructura de tipo perovskita y una estructura de tipo fluorita;
- 10 la provisión de un segundo cuerpo sinterizado que comprende un segundo óxido metálico multicomponente que tiene una segunda estructura cristalina idéntica a la primera estructura cristalina;
- 15 la aplicación en una interfase entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado de un material de junta que comprende al menos un óxido metálico, en el que (i) el al menos un óxido metálico comprende al menos un metal compartido contenido en al menos uno del primer óxido metálico multicomponente y del segundo óxido metálico multicomponente; (ii) el material de la junta está libre de boro, silicio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, fósforo y telurio; y (iii) y el al menos un óxido metálico tiene un punto de fusión inferior a la menor de una primera temperatura de sinterización del primer óxido metálico multicomponente y una segunda temperatura de sinterización del segundo óxido metálico multicomponente;
- 20 el calentamiento del primer cuerpo sinterizado, el segundo cuerpo sinterizado y el material de la junta a una temperatura de unión superior al punto de fusión e inferior a la menor de la primera temperatura de sinterización y de la segunda temperatura de sinterización durante un periodo de tiempo suficiente para formar una junta entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado y de esta manera proporcionar la estructura compuesta.

- 25 En una realización preferente, se forma en la interfase un tercer óxido metálico multicomponente que tiene una estructura cristalina del mismo tipo que el primer y el segundo cuerpos sinterizados de óxido metálico multicomponente.

- 30 La presente invención se refiere de forma adicional a una estructura compuesta que comprende dos cuerpos sinterizados como se han definido anteriormente unidos mediante el método de la presente invención. Preferentemente tal dispositivo es un dispositivo para la separación de oxígeno a partir de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno.

**Breve descripción de diversas vistas de las figuras**

- 35 La Figura 1 es un diagrama de fases del sistema  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  superpuesto con unas coordenadas que representan las composiciones de flujo y las temperaturas de unión usado para los ejemplos de unión de fase líquida transitoria discutidos en el presente documento, y con el número de uniones que fueron herméticas al helio para cada ejemplo;

- 40 La Figura 2 es un diagrama de fases del sistema  $\text{SrO-CuO}$ ;

- Las Figuras 3a y b muestran micrografías electrónicas de barrido (SEMs) de una junta tubo a tubo de la presente invención que muestra regiones de juntas típicas fabricadas a 1250 °C durante 1 hora usando una cinta de 45  $\mu\text{m}$ ; y

- 45 Las Figuras 4a y b muestran micrografías SEM que muestran regiones de uniones típicas fabricadas a 1350 °C durante 1 hora usando una cinta de 45  $\mu\text{m}$ .

**Descripción detallada de la invención**

- 50 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para la formación de una junta entre un primer cuerpo sinterizado que comprende un primer óxido metálico multicomponente que tiene una estructura cristalina de tipo perovskita o de tipo fluorita y un segundo cuerpo sinterizado que comprende un segundo óxido metálico multicomponente que tiene una estructura cristalina del mismo tipo que el primer óxido metálico multicomponente.

- 55 Se desvela tecnología similar en dos solicitudes relacionadas presentadas en la misma fecha junto con la presente, una titulada "METHOD OF JOINING ITM MATERIALS USING A PARTIALLY OR FULLY-TRANSIENT LIQUID PHASE", y que tiene número de Expediente del Mandatario 06272 USA, y la otra titulada "PLANAR CERAMIC MEMBRANE ASSEMBLY AND OXIDATION REACTOR SYSTEM", y que tiene número de Expediente del Mandatario 06276 USA.

- 60 El primer y el segundo cuerpos sinterizados anteriores se unen mediante (i) la provisión en la interfase de los cuerpos sinterizados, en la que se va a formar la junta, de un material que comprende un óxido metálico o una mezcla de óxidos metálicos, (ii) el calentamiento de los cuerpos sinterizados y el material de la junta, y (iii) el mantenimiento de la temperatura de calentamiento para hacer reaccionar el óxido metálico o la mezcla de óxidos metálicos, o parte de la misma, para formar la junta. La reacción puede resultar en la formación de un tercer óxido metálico multicomponente que tenga una estructura cristalina del mismo tipo que el primer y el segundo óxidos metálicos multicomponente. La reacción también puede resultar en la formación de una junta sin que se forme
- 65

ninguna fase perceptible en la interfase.

Tras el calentamiento en la etapa (ii) el material de la junta proporciona una fase líquida. Esta fase líquida reacciona a continuación en la etapa (iii) para formar la junta, y por lo tanto se puede denominar fase líquida transitoria. De esta manera la presente invención depende de esta fase líquida transitoria y de la sinterización para la formación de la junta. La sinterización de la fase líquida transitoria se ha usado anteriormente para la densificación de materiales sinterizados; véanse, por ejemplo, L.A. Chick et al., "Phase Transitions and Transient Liquid-Phase Sintering in Calcium-substituted Lanthanum Chromite", J. Am. Ceram. Soc. 80(8), (1997), pp. 2109-2120; R.N. Lumley and G.B. Schaffer, "The Effect of Solubility and Particle Size on Liquid Phase Sintering", Scripta Materialia Vol. 35, No. 5, (1996), pp. 589-595; y C. Hu y T.N. Baker, "An analysis of the capillary force and optimum liquid volume in a transient liquid phase sintering process", Materials Science and Engineering A190, (1995), pp. 125-129. Se ha unido alúmina usando compuestos de junta que forman fases líquidas tras el calentamiento; véanse, por ejemplo, S. Serkowski, "Application of ceramic-metal eutectics for solid-state bonding between ceramics," Int. Symp. Ceram. Mater. Compon. Engines, 4th (Roger Carlsson et al. eds.) (1992) pp. 348-355; M. Neuhauser et al. "Fugen von Technischen Keramiken mit Keramik-Grünfolien," Ber. DGK, Vol. 72, No. 1-2, (1995) pp. 17-20; D. Seifert et al. "Verbind poroser mit dichtgesinterter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik durch Fugen mit keramischen Folien," Ber. DGK, Vol. 73 No. 10 (1996) 585-589. Sin embargo, el método no se ha usado para la unión de óxidos metálicos multicomponente.

Tras el calentamiento en la etapa (ii) se proporciona una fase líquida y opcionalmente al menos una fase sólida, preferentemente una o dos fases sólidas. La reacción de la fase líquida en la etapa (iii) puede ser con la al menos una fase sólida o las fases sólidas y/o con el primer y/o segundo óxidos metálicos multicomponente. En el curso de la reacción, se puede formar en la interfase un tercer óxido metálico multicomponente. De forma alternativa, especialmente cuando no se proporciona ninguna fase sólida y/o la reacción tiene lugar con el primer y el segundo cuerpos sinterizados, no se forma ninguna fase adicional en la interfase.

El primer y el segundo cuerpos sinterizados que se van a unir mediante el método de la presente invención comprenden y consisten preferentemente en un primer y un segundo óxidos metálicos multicomponente, respectivamente. Cada uno de estos óxidos metálicos multicomponente tiene una estructura cristalina de tipo perovskita o de tipo fluorita. Además, tanto el primer como el segundo óxidos metálicos multicomponente tienen una estructura cristalina del mismo tipo. Con la expresión "del mismo tipo", se quiere decir que en el caso de un primer cuerpo sinterizado de estructura de tipo perovskita, el segundo cuerpo sinterizado también tiene una estructura de tipo perovskita. En el caso de un primer cuerpo sinterizado de una estructura de tipo fluorita, el segundo cuerpo sinterizado también tiene una estructura de tipo fluorita y así sucesivamente. Preferentemente son del mismo tipo de subestructura, es decir, son isoestructurales.

Las estructuras de tipo perovskita incluyen como subestructuras perovskitas verdaderas que incorporan una estructura cúbica tridimensional de octaedros, así como estructuras que incorporan una capa o capas de tipo perovskita, es decir, una estructura bidimensional de octaedros ordenada en una estructura cuadrada bidimensional. Los octaedros consisten en iones metálicos de pequeño diámetro coordinados con seis sitios aniónicos. La carga de estos octaedros se estabiliza con iones metálicos de mayor diámetro. Ejemplos de estructuras de tipo perovskita incluyen perovskitas cúbicas, brownmilleritas, fases de Aurivillius y similares. Las fases de Aurivillius, a veces denominadas perovskitas laminares, consisten en capas de perovskita en las que los cationes metálicos de mayor diámetro se han reemplazado, parcial o totalmente, por capas de otro óxido, frecuentemente (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>. Las brownmilleritas son perovskitas que carecen de 1/6 de los iones de oxígeno con las vacantes de iones de oxígeno resultantes ordenadas en líneas continuas dentro del cristal. Un ejemplo es CaFeO<sub>2,5</sub>.

Las fluoritas se caracterizan por números de coordinación catiónica de 8 y números de coordinación aniónica de 4. Los cationes se ordenan en una estructura cúbica compacta en la que los aniones ocupan los sitios tetraédricos entre los cationes. Ejemplos de fluoritas incluyen circonita estabilizada con óxido de itrio, óxido de bismuto estabilizado y cerio dopado.

Preferentemente el primer y el segundo óxidos metálicos multicomponente tienen estructuras de red cristalina comunes de un tipo seleccionado entre el grupo que consiste en fluorita, brownmillerita, fases de Aurivillius, y perovskita.

No se requiere que el primer y el segundo óxidos metálicos multicomponente del primer y el segundo cuerpos sinterizados comprendan los mismos metales. Sin embargo, de acuerdo con una realización preferente, el primer y el segundo óxidos metálicos multicomponente comprenden al menos uno, más preferentemente al menos dos metales idénticos. Por ejemplo, el primer óxido metálico multicomponente puede pertenecer a la familia de las ferritas de lantano y calcio, mientras que el segundo óxido metálico multicomponente puede pertenecer a la familia de las ferritas de lantano y estroncio. Ambos deberían ser perovskitas, es decir, óxidos metálicos multicomponente que tienen una estructura cristalina del mismo tipo (perovskita) y que comprenden idénticamente los dos metales La y Fe. De la forma más preferente, ambos cuerpos sinterizados son de la misma familia, es decir, comprenden los mismos elementos.

5 El material de la junta puede comprender un óxido metálico sencillo, una mezcla de óxidos metálicos, un óxido metálico multicomponente sencillo, una mezcla de óxidos metálicos multicomponente o mezclas de los mismos como el óxido metálico o la mezcla de óxidos metálicos. En cualquier caso, el material de la junta forma una fase líquida, reaccionando dicha fase líquida para formar la junta en la etapa (iii). El mecanismo por el que el material de la junta forma la fase líquida incluye cualquier medio que proporcione una fase líquida a partir del material de la junta, tal como fusión, segregación de fase en una fase líquida y una fase sólida y similares.

10 El óxido metálico o la mezcla de óxidos metálicos se pueden combinar con aglutinantes y/o disolventes convencionales para proporcionar una tinta, pasta o cinta. Esta tinta, pasta o cinta se proporciona a continuación como material de junta en la interfase. Es particularmente preferente proporcionar el material de la junta en forma de una cinta que contiene además del óxido u óxidos metálicos al menos un aglutinante orgánico y al menos un plastificante. La "cinta verde" resultante tiene suficiente plasticidad (incluso antes del calentamiento) para ajustarse a la forma de la interfase entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado.

15 Generalmente, el material de la junta usado en el método de la presente invención: (1) comprende un óxido metálico o una mezcla de óxidos metálicos que incluye al menos un metal presente en al menos uno del primer y del segundo óxidos metálicos multicomponente que se van a unir; (2) excluye los elementos boro, silicio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, fósforo y telurio; (3) tiene un punto de fusión inferior a las temperaturas de sinterización de ambos cuerpos sinterizados, y (4) opcionalmente forma después del calentamiento y la reacción un tercer óxido metálico multicomponente que tiene una estructura cristalina del mismo tipo que el primer y el segundo óxidos metálicos multicomponente.

25 En ciertas realizaciones, el material de la junta comparte al menos un metal con el primer óxido metálico multicomponente, pero no comparte ningún metal con el segundo óxido metálico multicomponente, o viceversa. Preferentemente, el material de la junta comparte más de uno, más preferentemente al menos dos metales con el primer y/o el segundo óxidos metálicos multicomponente, respectivamente. Si estuviera presente, el tercer óxido metálico multicomponente formado a partir del material de la junta también puede comprender al menos uno, preferentemente al menos dos metales contenidos idénticamente en el primer óxido metálico multicomponente y/o al menos uno, preferentemente al menos dos metales contenidos idénticamente en el segundo óxido metálico multicomponente. Los dos últimos metales pueden ser iguales o diferentes que los dos primeros. Para proporcionar el tercer óxido metálico multicomponente, el material de la junta también comprende asimismo al menos uno, preferentemente al menos dos metales contenidos idénticamente en el primer óxido metálico multicomponente y/o al menos uno, más preferentemente al menos dos metales contenidos idénticamente en el segundo óxido metálico multicomponente.

35 En la realización más preferente, el primer, el segundo y, si estuviera presente, el tercer óxido metálico multicomponente comprenden metales idénticos, es decir, pertenecen a la misma familia de óxidos metálicos multicomponente. Incluso más preferentemente, los tres óxidos metálicos multicomponente también son idénticos o muy similares con respecto a sus coeficientes estequiométricos.

40 Por ejemplo, cuando el primer y el segundo óxidos metálicos multicomponente pertenecen a la familia de las ferritas de lantano y calcio, el tercer óxido metálico multicomponente formado a partir del óxido metálico o de la mezcla de óxidos metálicos usado como material de la junta después del calentamiento y la reacción pertenece asimismo a la familia de las ferritas de lantano y calcio. En este caso el material de la junta puede comprender un óxido de lantano, un óxido de calcio, un óxido de hierro, y mezclas y óxidos mixtos de los mismos.

50 El material de la junta está básicamente, y más preferentemente completamente, libre de cationes de los elementos seleccionados entre el grupo que consiste en los elementos formadores de vidrios boro, silicio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, fósforo y telurio. Los componentes de óxido metálico multicomponente que comprenden estos elementos no son adecuados como materiales de la junta para el método de la presente invención, debido a la que tienden a formar óxidos sin ningún intervalo de orden atómico (vidrios) en lugar de óxidos metálicos multicomponente que tienen una estructura cristalina definida. Los ejemplos típicos de tales componentes son los precintos de vidrio usados en la técnica anterior.

55 El material de la junta tiene un punto de fusión, y por lo tanto funde, por debajo de las temperaturas de sinterización de ambos cuerpos sinterizados. El término "punto de fusión" se refiere a la temperatura a la que el material de la junta proporciona una fase líquida. Esto puede ocurrir, por ejemplo, por fusión de uno o más o todos los componentes de óxido metálico del material de la junta, por segregación de fase a partir del óxido u óxidos metálicos o por una mezcla de ambos procesos. El término no requiere que todo el material de la junta pase al estado líquido por encima del punto de fusión, pero incluye la formación de una fase líquida y al menos una fase sólida.

65 Debido a que la formación de la junta típicamente no debería deteriorar la integridad estructural de los cuerpos sinterizados que va a unir, la unión se lleva a cabo a temperaturas por debajo de la temperatura de sinterización de estos cuerpos sinterizados. El término "temperatura de sinterización" como se usa en el presente documento, se refiere a la temperatura en la que la densidad de los cuerpos que están sinterizados comienza a cambiar apreciablemente. La temperatura de sinterización de diversas composiciones cerámicas se conoce por los expertos

en la materia y/o se puede determinar mediante mediciones de rutina. Las temperaturas de sinterización típicas para una perovskita ejemplar tal como las ferritas de lantano y calcio están en el intervalo de 1350 °C a 1500 °C, mientras que las temperaturas de sinterización para una fluorita ejemplar tal como cerio dopado con gadolinio están en el intervalo de 1400 °C a 1600 °C. El punto de fusión del material de la junta debe ser suficientemente inferior a estas temperaturas de sinterización para permitir el calentamiento de los cuerpos sinterizados y el material de la junta a una temperatura superior a dicho punto de fusión del material de la junta e inferior a la temperatura de sinterización del primer y del segundo cuerpos sinterizados. Típicamente, el punto de fusión del material de la junta es al menos 50 °C, preferentemente al menos aproximadamente 100 °C e incluso más preferentemente aproximadamente 200 °C inferior a la menor de las temperaturas de sinterización del primer y del segundo cuerpos sinterizados, respectivamente.

Durante el calentamiento y/o el mantenimiento en las etapas (ii) y (iii) respectivamente, se aplica opcionalmente una presión a los cuerpos sinterizados que se van a unir para facilitar la formación de la junta. Generalmente tal presión puede estar en el intervalo de hasta 1 MPa. Preferentemente tal presión puede estar en el intervalo de 1 - 500 kPa. En ciertas realizaciones, el método se lleva a cabo sin aplicar ninguna presión, o a otra presión que sea insuficiente para dañar los cuerpos sinterizados y la junta.

Tras el calentamiento, se proporciona la fase líquida en una cantidad suficiente para permitir que se forme un precinto. Por lo tanto, un experto en la materia puede determinar la cantidad necesaria de líquido mediante el ensayo de calidad de la junta (por ejemplo, estanqueidad a los gases). La fase líquida reacciona a continuación con cualquier fase o fases sólidas remanentes del material de la junta y/o del primer y/o del segundo óxidos metálicos multicomponente del primer y del segundo cuerpos sinterizados, respectivamente. Durante la reacción se puede formar un tercer óxido metálico multicomponente en la interfase. Esto es especialmente ventajoso en el caso de superficies irregulares, dado que la formación del tercer óxido permite el relleno de los huecos durante la unión. Sin embargo, la formación de tal tercer óxido no es obligatoria. A medida que transcurre la reacción, la fase líquida se consume y finalmente desaparece.

La cantidad suficiente de fase líquida se obtiene típicamente mediante la elección de una composición de bajo punto de fusión dentro de un diagrama de fases de los óxidos contenidos en el material de la junta. La composición de bajo punto de fusión puede comprender metales adicionales no contenidos en el primer y en el segundo óxidos metálicos multicomponente. Las composiciones y los diagramas de fases adecuados se pueden determinar fácilmente por el experto en la materia teniendo en cuenta el tamaño, valencia y coordinación de los respectivos cationes metálicos. La composición de bajo punto de fusión se puede usar como tal o se puede mezclar con otros compuestos o mezclas de compuestos refractarios para obtener el material de junta que proporciona la cantidad deseada de fase líquida y de fase sólida. En las Figuras anexas 1 y 2 se muestran diagramas de fases ejemplares, que se tomaron de B. Phillips y A. Muan, J. Am. Ceram. Soc., 41(11) 445-454 (1958) y N. M. Hwang, R. S. Roth y C. J. Rawn, J. Am. Ceram. Soc., 73 [8] p. 2531-33 (1990), respectivamente.

El material de la junta se forma mediante la mezcla de los óxidos metálicos respectivos en las cantidades deseadas de acuerdo con procedimientos cerámicos conocidos, añadiendo opcionalmente aglutinantes y plastificantes conocidos en la técnica.

Las condiciones de calentamiento y las composiciones de polvo se seleccionan preferentemente de modo que la junta sea completamente sólida a la temperatura del tratamiento de calor. El calentamiento se lleva a cabo preferentemente en un equipo convencional usado para la sinterización y hasta el intervalo de temperatura superior. Después del calentamiento, los cuerpos sinterizados se mantienen en la etapa (iii) a la temperatura durante un periodo de tiempo suficiente para dar margen a la formación de la junta y en especial para dar margen a que la fase líquida se consuma. Los períodos de tiempo de mantenimiento adecuados se pueden determinar dependiendo de la composición, el tamaño de la interfase y el volumen de la fase líquida así como de la velocidad de la reacción. Los períodos de tiempo de mantenimiento típicos están en el intervalo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 24 horas, preferentemente de 1 a 4 horas. El calentamiento se puede llevar a cabo en una diversidad de atmósferas, y es preferente que se lleve a cabo en una atmósfera, tal como aire, que no sea perjudicial para los cuerpos sinterizados. No se requieren atmósferas reductoras y/o oxidantes como en ciertos métodos de la técnica anterior.

En una realización preferente del método de la presente invención, el primer, el segundo y, si estuviera presente, el tercer óxido metálico multicomponente tienen una estructura de tipo perovskita. Más preferentemente en este caso estos óxidos metálicos multicomponente son iguales o diferentes y se representan independientemente mediante:



en la que A es un lantánido del bloque F, La o una mezcla de los mismos; A' es un metal del grupo 2; A'' se selecciona entre los grupos 1, 2 y 3 de la tabla periódica, y los lantánidos del bloque F; B, B' y B'' son diferentes los unos de los otros y se seleccionan independientemente entre los metales de transición del bloque D, preferentemente la primera fila de los metales de transición del bloque D;  $\delta$  es un número que proporciona la

neutralidad de carga a la composición; y en la que  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq x' \leq 1$ ;  $0 \leq x'' \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1,1$ ;  $0 \leq y' \leq 1$ ; y  $0 \leq y'' \leq 1,1$ ; con la condición de que  $(x + x' + x'') = 1$  y  $0,9 \leq (y + y' + y'') \leq 1,1$ .

5 Más preferentemente en el primer y en el segundo óxidos metálicos multicomponente al menos dos de A, A', A'', B, B', y B'' son iguales y al menos dos de los índices x, x', x'', y, y', e y'' satisfacen las siguientes condiciones:  $|(x_1 - x_2)| : x_1 \leq 0,1$  (es decir, el valor absoluto de la diferencia entre el índice "x" del primer óxido metálico multicomponente (es decir,  $x_1$ ) y el índice "x" del segundo óxido metálico multicomponente (es decir,  $x_2$ ) dividido entre  $x_1$  es menor o igual a 0,1);  $|(x_1' - x_2')| : x_1' \leq 0,1$ ;  $|(x_1'' - x_2'')| : x_1'' \leq 0,1$ ;  $|(y_1 - y_2)| : y_1 \leq 0,1$ ;  $|(y_1' - y_2')| : y_1' \leq 0,1$ ; e  $|(y_1'' - y_2'')| : y_1'' \leq 0,1$ .

10 Esto significa que al menos dos, más preferentemente al menos tres y lo más preferentemente todos los índices se desvían menos de un 10% en el primer y en el segundo óxidos metálicos multicomponente.

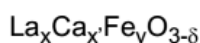
15 De la forma más preferente en el tercer óxido metálico multicomponente al menos dos de A, A', A'', B, B' y B'' están contenidos idénticamente en el primer óxido metálico multicomponente y en el segundo óxido metálico multicomponente, respectivamente y al menos dos de los índices x, x', x'', y, y', e y'' satisfacen la condición de que el índice respectivo del tercer óxido metálico multicomponente es idéntico a uno de los índices del primer y del segundo óxidos metálicos multicomponente. En realizaciones similares, dos de los índices x, x', x'', y, y' e y'' del tercer óxido metálico multicomponente ( $I_3$  e  $I_3'$ ) tienen la siguiente relación con los dos índices correspondientes del primer óxido metálico multicomponente ( $I_1$  e  $I_1'$ ) y del segundo óxido metálico multicomponente ( $I_2$  e  $I_2'$ ):

$$I_1 \leq I_3 \leq I_2 \text{ o } I_2 \leq I_3 \leq I_1,$$

25 e

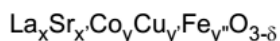
$$I_1' \leq I_3' \leq I_2' \text{ o } I_2' \leq I_3' \leq I_1'.$$

30 En una realización más preferente, el primer, el segundo y, si estuviera presente, el tercer óxido metálico multicomponente se representan independientemente por la fórmula general:



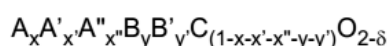
35 en la que  $0,5 \leq x \leq 1$ , más preferentemente  $0,5 < x < 0,97$ , y lo más preferentemente  $0,5 < x \leq 0,95$ ;  $0 \leq x' \leq 0,5$ , más preferentemente  $0,05 \leq x' < 0,5$ , y  $0,9 \leq y \leq 1,1$ , en la que los índices x, x', e y son iguales o diferentes para los tres óxidos metálicos multicomponente. Más preferentemente  $x_1 = x_2 = x_3$ ;  $x_1' = x_2' = x_3'$  e  $y_1 = y_2$ . El material de la junta puede comprender preferentemente óxido de calcio, óxido de hierro, óxido de lantano, óxidos mixtos de los mismos, y mezclas de los anteriores.

40 En otra realización preferente el primer, el segundo, y, si estuviera presente, el tercer óxido metálico mixto se representan independientemente por la fórmula:



45 en la que  $(x + x') = 1$ ,  $0 \leq y \leq 1,05$ , y  $1,0 < (y + y' + y'') \leq 1,05$ . En este caso, el al menos un óxido metálico del material de la junta se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en óxido de estroncio, óxido de cobre, óxido de lantano, óxido de cobalto, óxido de hierro, las mezclas de los mismos y óxidos mixtos de los anteriores.

50 De acuerdo con otra realización del método de la presente invención, el primer, el segundo, y, si estuviera presente, el tercer óxido metálico multicomponente tienen una estructura de tipo fluorita. Más preferentemente en este caso se representan independientemente (es decir, pueden ser iguales o diferentes) mediante:



55 en la que A es un lantánido (Ln) del bloque F, La o una mezcla de los mismos; A' es un metal del grupo 2 o del grupo 3; A'' un lantánido del bloque F diferente de A; B, y B' son diferentes el uno del otro y se seleccionan independientemente entre los metales de transición del bloque D, preferentemente la primera fila de los metales de transición del bloque D; C se selecciona entre el grupo que consiste en Ce, Zr, Hf, Bi, y Th;  $\delta$  es un número que proporciona la neutralidad de carga a la composición; y  $0 \leq x \leq 0,3$ ,  $0 \leq x' \leq 0,2$ ,  $0 \leq x'' \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,2$ , y  $0 \leq y' \leq 0,2$ .



0,2, con la condición de que  $(x + x' + x'' + y + y') \leq 0,5$ .

Más preferentemente, en este caso el primer, el segundo y, si estuviera presente, el tercer óxido metálico multicomponente se representan independientemente mediante la fórmula general:

5



10 en la que Ln se selecciona entre el grupo que consiste en Sm, Gd, Y y las mezclas de los mismos; A' es un metal del grupo 2; Ln'' es La o un lantánido diferente de Sm, Gd, Y;  $\delta$  es un número que proporciona la neutralidad de carga a la composición; y en la que  $0,05 \leq x \leq 0,25$ ;  $0 \leq x' \leq 0,03$ ;  $0 \leq x'' \leq 0,25$ ;  $0,001 \leq y \leq 0,03$ ;  $0,05 \leq x + x'' \leq 0,25$  y  $0,05 \leq x' + y \leq 0,5$ .

15 En un segundo aspecto la presente invención se refiere a una estructura compuesta que comprende dos de los cuerpos sinterizados que se han definido anteriormente, unidos mediante el método de la presente invención. La junta se puede formar en una interfase entre dos superficies planas, pero también se puede formar entre superficies curvadas y/o irregulares, tales como superficies externas del cuerpo cilíndrico de un tubo, etc. Preferentemente, la junta es hermética al helio. También es preferente que la estructura compuesta esté libre de una fase interfacial o, menos preferentemente, que contenga una fase interfacial al menos tan resistente a la oxidación y a la reducción como el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado.

20

Preferentemente la estructura compuesta es un dispositivo de separación de oxígeno. Los dispositivos de separación de oxígeno se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos que Patente de los Estados Unidos de América con números 5.240.480, 5.534.471, y 5.681.373 y en el documento de Solicitud de Patente Europea N° 1035072. En estos casos los cuerpos sinterizados se seleccionan típicamente entre el grupo que consiste en una membrana de transporte iónico, un electrolito, un tubo cerámico, un soporte, y precintos. Estos son en general uniones tubo a tubo, tubo a placa plana y placa plana a placa plana, respectivamente, incluyendo juntas fondo a fondo, fondo a circunferencia y circunferencia a circunferencia.

25

La presente invención se ilustrará de fórmula adicional y se comprenderán de forma más clara los objetivos y las ventajas de la misma mediante la referencia a los siguientes ejemplos, que se ofrecen solamente con propósitos ilustrativos y no se pretende que limiten el ámbito de la presente invención.

30

### Ejemplos

35 Preparación del material de la junta

Las seis composiciones nominales listadas en la Tabla 1 se prepararon por combinación de materias primas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Cerac calidad 1-1039,  $\text{CaCO}_3$ -GE calidad 111-030-026) con un medio de óxido de circonio Y-TZP esférico (Tosoh) en botellas de 250 ml Nalgene™ y molienda con un molino vibratorio en 2-propanol (VWR-Reagent, calidad ACS) durante 96 horas. Las suspensiones se secaron y se cribaron a través de un tamiz de malla 40 antes de calcinarse en crisoles de alúmina a 1000 °C durante 8 horas. Después de la calcinación, los polvos se molieron con un molino vibratorio en 2-propanol durante otras 96 horas usando el mismo medio que antes. A continuación se secó el polvo molido y se cribó a través de un tamiz de malla 80. Las muestras de cada polvo se sometieron a un análisis de tamaño de partícula, revelando tamaños medios de partícula inferiores al micrón con un valor D90 inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Se prepararon pastas por combinación del polvo con una mezcla 4:1 en peso de tolueno en etanol, añadiendo una pequeña cantidad de polivinilbutiral como dispersante, y agitando con un agitador de pintura durante 1 hora en un medio de óxido de circonio Y-TZP. Se añadieron un aglutinante de polivinilbutiral y un plastificante de ftalato de butilo y bencilo de modo que la relación en peso de los disolventes respecto al polivinilbutiral fuera 10:1 y la pasta contenía un 80% en volumen de sólidos. A continuación se agitaron las pastas con el agitador de pintura durante un periodo adicional de una hora y se colocaron en un molino de rodillos durante una noche. A continuación se desgasificaron, resultando unas viscosidades de 500-550 cP, y se vertieron sobre poliéster revestido de silicona con una altura de rasqueta de 0,039 o 0,123 mm para producir una cinta verde de 15 o 45  $\mu\text{m}$  de espesor nominal, respectivamente.

50

Tabla 1

| Composiciones nominales<br>(% en peso) |
|--|
| 60% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -40% CaO   |
| 65% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -35% CaO   |
| 70% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -30% CaO   |
| 74% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -26% CaO   |

| Composiciones nominales<br>(% en peso)      |
|---|
| 77% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -23% CaO |
| 80% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20% CaO |

## Ejemplos 1-6

5 Las cintas de 45  $\mu\text{m}$  de las seis composiciones de la Tabla 1 se intercalaron entre poliéster revestido de silicona y se prensaron en caliente para asegurarse que fueran planas a 80 °C durante 2 minutos usando una fuerza de presión de 89 kN. Se perforaron discos de 25 mm a partir de la cinta y se intercalaron entre discos y bordes de 25 mm (para permitir la comprobación de fugas) de (La<sub>0,75</sub>Ca<sub>0,25</sub>)<sub>1,01</sub>FeO<sub>3-x</sub> (LCF) sinterizado denso. Cada muestra de unión se colocó entre soportes con un pequeño peso en la parte superior para aplicar una presión sobre la junta. Las muestras se unieron por calentamiento a 20 °C/hora hasta 150 °C, 5 °C/hora hasta 300 °C, 60 °C/hora hasta 1250 °C, se impregnaron durante 1 hora, y a continuación se enfriaron hasta temperatura ambiente a 60 °C/hora. El calentamiento por encima de 1250 °C permite que la composición de unión forme la fase líquida. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Las Figuras 3a y 3b muestran las micrografías SEM de los Ejemplos 5 y 6, respectivamente. En ambos casos se identificó por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) que la fase oscura de las interfases y de las regiones cercanas contenía una fase de ferrita de calcio.

Tabla 2

| Unión a 1250 °C durante 1 h |   |                                     |                              |
|-----------------------------|---|-------------------------------------|------------------------------|
| Ejemplo N°                  | Composición                                 | Presión de la junta aprox.<br>(kPa) | Muestras herméticas al helio |
| 1                           | 60% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40% CaO | 1,7                                 | 0 de 3                       |
| 2                           | 65% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -35% CaO | 1,7                                 | 0 de 3                       |
| 3                           | 70% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30% CaO | 1,7                                 | 2 de 3                       |
| 4                           | 74% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -26% CaO | 1,7                                 | 0 de 3                       |
| 5                           | 77% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -23% CaO | 1,7                                 | 3 de 3                       |
| 6                           | 80% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20% CaO | 1,7                                 | 3 de 3                       |

## Ejemplos 7 y 8

20 Las dos cintas de 15  $\mu\text{m}$  y de 45  $\mu\text{m}$  de las composiciones del 74% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO y del 77% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO se prensaron en caliente para asegurarse que fueran planas como en los ejemplos 1-6. De nuevo, se perforaron discos de 25 mm de la cinta y se intercalaron entre discos y bordes molidos de los mismos cuerpos sinterizados. La mitad de las muestras tuvieron una pequeña carga aplicada mientras que en la otra mitad no tuvo ninguna carga. Las muestras se calentaron a 20 °C/hora hasta 150 °C, 5 °C/hora hasta 300 °C, 50 °C/hora hasta 1300 °C, se impregnaron a 1300 °C durante 10 horas, y a continuación se enfriaron hasta temperatura ambiente a 50 °C/hora. Los resultados de la comprobación de fugas de las muestras se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3

| Resultados de la unión a 1300 °C durante 10 horas. |   |  |                                     |                                 |
|--|---|--|-------------------------------------|---------------------------------|
| Ejemplo N°   | Composición                                 | Espesor de la cinta<br>( $\mu\text{m}$ ) | Presión aprox. de la<br>junta (kPa) | Muestras herméticas al<br>helio |
| 7a   | 74% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -26% CaO | 15                                       | 0,00                                | 0 de 6                          |
| 7b   | 74% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -26% CaO | 45                                       | 1,7                                 | 0 de 6                          |
| 8a   | 77% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -23% CaO | 15                                       | 0,00                                | 6 de 6                          |
| 8b   | 77% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -23% CaO | 45                                       | 0,25                                | 6 de 6                          |

## Ejemplos 9-14

30 Se prepararon más juntas usando una cinta de 45  $\mu\text{m}$  a partir de las seis composiciones de la Tabla 1 que se prensaron en caliente para asegurarse que fueran planas, y se intercalaron entre discos y bordes de LCF sinterizados y molidos. Se aplicó una pequeña carga a cada una de las juntas y a continuación se calentaron a 20

°C/hora hasta 150 °C, 5 °C/hora hasta 300 °C, 60 °C/hora hasta 1350 °C, se impregnaron a 1350 °C durante 1 hora, y a continuación se enfriaron hasta temperatura ambiente a 60 °C/hora. Los resultados de la comprobación de fugas de las juntas se listan en la Tabla 4. Las Figuras 4a y 4b muestra las micrografías SEM de los Ejemplos 13 y 14, respectivamente. Las manchas oscuras en las interfaces son poros. Las flechas indican las regiones que contienen una fase de ferrita de calcio identificadas mediante EDS.

5

Tabla 4

| Resultados de la unión con una cinta de 45 µm a 1350 °C durante 1 hora. |   |                                  |                              |
|---|---|----------------------------------|------------------------------|
| Ejemplo N°  | Composición                                 | Presión aprox. de la junta (kPa) | Muestras herméticas al helio |
| 9   | 60% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40% CaO | 1,7                              | 0 de 3                       |
| 10  | 65% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -35% CaO | 1,7                              | 0 de 3                       |
| 11  | 70% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30% CaO | 1,7                              | 3 de 3                       |
| 12  | 74% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -26% CaO | 1,7                              | 1 de 3                       |
| 13  | 77% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -23% CaO | 1,7                              | 3 de 3                       |
| 14  | 80% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20% CaO | 1,7                              | 3 de 3                       |

Ejemplos 15 y 16

- 10 Como en los Ejemplos 7 y 8, las cintas de 15 µm y 45 µm de las composiciones del 74% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO y del 77% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO se prensaron en caliente para conseguir que fueran planas y los discos 25 mm se intercalaron entre discos y bordes molidos del LCF sinterizado. De nuevo, la mitad de las muestras tuvieron una pequeña carga aplicada y la otra mitad no la tuvieron. Estas muestras se calentaron a 20 °C/hora hasta 150 °C, 5 °C/hora hasta 300 °C, 50 °C/hora hasta 1400 °C, se impregnaron a 1400 °C durante 10 horas, y a continuación se enfriaron hasta temperatura ambiente a 50 °C/hora. La Tabla 5 lista los resultados de la comprobación de pérdidas.
- 15

Tabla 5

| Resultados de la unión a 1400 °C durante 10 horas. |   |                          |                                  |                              |
|--|---|--------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Ejemplo N°   | Composición                                 | Espesor de la cinta (µm) | Presión aprox. de la junta (kPa) | Muestras herméticas al helio |
| 15a  | 74% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -26% CaO | 45                       | 0,00                             | 6 de 6                       |
| 15b  | 74% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -26% CaO | 15                       | 1,72                             | 1 de 6                       |
| 16a  | 77% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -23% CaO | 45                       | 0,00                             | 6 de 6                       |
| 16b  | 77% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -23% CaO | 15                       | 1,72                             | 5 de 6                       |

Ejemplos 17-22

- 20 Las juntas se prepararon de nuevo a partir de cintas de las seis composiciones mostradas en la Tabla 1, en las que las cintas de 45 µm se perforaron en discos de 25 mm y se colocaron entre discos y bordes de LCF sinterizado y molido. Se aplicó una pequeña carga a cada una de las juntas, que a continuación se calentaron a 20 °C/hora hasta 150 °C, 5 °C/hora hasta 300 °C, 60 °C/hora hasta 1450 °C, se impregnaron a 1450 °C durante 1 hora, y a continuación se enfriaron hasta temperatura ambiente a 60 °C/hora. Se comprobaron las pérdidas de las juntas y los resultados se listan en la Tabla 6.
- 25

Tabla 6

| Resultados de la unión con una cinta de 45 µm a 1450 °C durante 1 hora. |   |                                  |                              |
|---|---|----------------------------------|------------------------------|
| Ejemplo N°  | Composición                                 | Presión aprox. de la junta (kPa) | Muestras herméticas al helio |
| 17  | 60% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40% CaO | 1,7                              | 0 de 3                       |
| 18  | 65% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -35% CaO | 1,7                              | 0 de 3                       |
| 19  | 70% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30% CaO | 1,7                              | 2 de 3                       |
| 20  | 74% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -26% CaO | 1,7                              | 3 de 3                       |

| Resultados de la unión con una cinta de 45 µm a 1450 °C durante 1 hora. |   |                                  |                              |
|---|---|----------------------------------|------------------------------|
| Ejemplo N°  | Composición                                 | Presión aprox. de la junta (kPa) | Muestras herméticas al helio |
| 21  | 77% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -23% CaO | 1,7                              | 3 de 3                       |
| 22  | 80% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20% CaO | 1,7                              | 3 de 3                       |

Ejemplos 23-28: Material de junta refractario

5 En este ejemplo se unieron dos cuerpos sinterizados (placas planas y/o tubos) de  $(La_{0,75}Ca_{0,25})_{1,01}FeO_{3-x}$ , que tiene una temperatura de sinterización de 1450 °C. El material de la junta se selecciona a partir de una mezcla de óxidos metálicos multicomponente. El óxido metálico multicomponente de bajo punto de fusión que proporciona la fase líquida se selecciona a partir del sistema CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como anteriormente. Como se puede observar en la Figura 1, a concentraciones mayores de aproximadamente un 59% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en este sistema se forma una fase líquida a temperaturas que varían de 1205 a 1226 °C. Esta temperatura es inferior a la temperatura de sinterización anterior de la ferrita de lantano y calcio que tiene estructura de tipo perovskita.

10 En este sistema la fracción de la fase líquida con respecto a la fase sólida se puede controlar de alrededor de un 0 a un 100 % dependiendo de la temperatura y de las concentraciones relativas de óxido de calcio y de óxido de hierro. El óxido metálico multicomponente de bajo punto de fusión seleccionado se mezcla con un óxido metálico multicomponente que comprende un compuesto más refractario del sistema La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para formar el material de la junta. Este material de la junta se selecciona de modo que después de la reacción forme un tercer óxido metálico multicomponente del tipo  $(La_{0,75}Ca_{0,25})_{1,01}FeO_{3-x}$ . Por lo tanto, el óxido metálico multicomponente de bajo punto de fusión y el óxido metálico multicomponente más refractario respectivos se mezclan en proporciones que proporcionan la composición neta deseada del tercer óxido metálico multicomponente. Las composiciones correspondientes se ofrecen en la siguiente Tabla 7.

Tabla 7

| Óxidos metálicos de bajo y alto punto de fusión y materiales de la junta resultantes |  |   |                                     |   |
|--|--|---|-------------------------------------|---|
| Ejemplo N°   | Composición de flujo nominal                         | Composición de balance refractario nominal  | Proporción en peso Bal. Ref./ Flujo | Composición TLP nominal (flujo + balance refractario) |
| 23   | 60% en peso de CaO en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 32,2% en peso de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,14                                | $(La_{0,75}Ca_{0,75})_{1,01}FeO_{3-5}$                |
| 24   | 65% en peso de CaO en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30,3% en peso de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,37                                | $(La_{0,75}Ca_{0,25})_{1,01}FeO_{3-5}$                |
| 25   | 70% en peso de CaO en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 27,5% en peso de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,81                                | $(La_{0,75}Ca_{0,25})_{1,01}FeO_{3-5}$                |
| 26   | 74% en peso de CaO en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 24,3% en peso de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,99                                | $(La_{0,75}Ca_{0,25})_{1,01}FeO_{3-5}$                |
| 27   | 77% en peso de CaO en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20,8% en peso de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,53                                | $(La_{0,75}Ca_{0,25})_{1,01}FeO_{3-5}$                |
| 28   | 80% en peso de CaO en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15,8% en peso de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,07                                | $(La_{0,75}Ca_{0,25})_{1,01}FeO_{3-5}$                |

25 La mezcla de polvos se procesó en una cinta como en los Ejemplos 1-6. Esta cinta se posicionó entre las dos partes que se tenían que unir, es decir, dos placas planas o tubos o una placa plana y un tubo. Las partes se calentaron a una temperatura de 1250 °C como en los Ejemplos 1-6, que es superior al punto de fusión del compuesto de CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e inferior a temperatura de sinterización de los cuerpos que se tienen que unir.

30 Las partes se mantienen a esta temperatura durante 1 hora, que fue suficiente para dar margen a la formación de la fase líquida y a la reacción de la fase líquida con la fase sólida y las superficies de las partes que se tenían que unir. En esta reacción se forma un tercer óxido metálico multicomponente.

35 Dado que el tercer óxido metálico multicomponente es idéntico al primer y al segundo óxidos metálicos multicomponente, en la junta formada coinciden estrechamente los coeficientes de expansión térmica del material interfacial dentro de la junta y los de las partes. De esta manera la junta tiene aproximadamente la misma estabilidad de ciclo térmico que las partes propiamente dichas.

## Ejemplo 29: Unión de tubos molidos de extremo abierto

Se preparó polvo de  $(La_{0,9}Ca_{0,1})_{1,005}FeO_3$  por adición de 622,67 gramos de  $La_2O_3$ , 335,12 gramos de  $Fe_2O_3$ , y 42,21 gramos de  $CaCO_3$  en un molino vibratorio que contenía 7 kilogramos de medio de molido cilíndrico de óxido de circonio y 600,0 gramos de isopropanol. La pasta se molió con el molino vibratorio durante 48 horas y se secó durante una noche de en una campana extractora. El polvo seco se cribó hasta una malla menor de 20 y se calcinó por calentamiento a 1200 °C y se mantuvo durante 10 horas, con rampas de 100°C/hora hasta y desde la temperatura de calcinación. El área superficial del polvo calcinado fue de 1,0 m<sup>2</sup>/g. El polvo calcinado se molió con un molino vibratorio durante 72 horas usando la misma proporción del medio de carga y cantidad de 2-propanol que anteriormente. La pasta molida se secó durante una noche y se cribó hasta una malla menor de 80. El área superficial del molido fue de 6,6 m<sup>2</sup>/g.

Se preparó una cinta de unión por adición de 920,2 gramos del polvo de  $(La_{0,9}Ca_{0,1})_{1,005}FeO_3$  y 9,2 gramos de  $Fe_2O_3$  en un envase de 1 l de polietileno de alta densidad que contenía 1 kg de medió esférico de óxido de circonio, 242,1 gramos de tolueno de calidad de reactivo, 60,5 gramos de etanol desnaturalizado, y 4,65 gramos de polivinilbutiral. La pasta se puso en un agitador de pintura durante 30 minutos. Se añadieron a la pasta plastificante (53,56 gramos de ftalato de butilo y bencilo) y aglutinante (48,9 gramos de polivinilbutiral) y se puso de nuevo en el agitador de pintura durante un periodo adicional de una hora. La pasta se molió con un molino de rodillos durante una noche y se midió una viscosidad de 1500 mPa-s usando un viscosímetro a 25 °C. A continuación se filtró la pasta, se desgasificó, y que se vertió sobre poliéster para preparar una cinta seca de aproximadamente 250 µm de espesor.

Se rebanaron de la cinta juntas con un diámetro interno de 8 mm y un diámetro externo de 11 mm. Se molieron tubos de  $La_{0,9}Ca_{0,1}Fe_{1,01}O_3$ , así como tubos de  $La_{0,85}Ca_{0,15}Fe_{1,01}O_3$  sinterizados con una muela de diamante de 15 µm y se unieron al colocar una junta entre dos secciones de tubo usando alfa-terpineol para unir la junta verde al tubo sinterizado. Se aplicó una presión de aproximadamente 170 kPa a los ensamblajes del tubo mientras se calentaba entre los soportes. Los ensamblajes se unieron en un horno con 1-2 Umin de aire usando el siguiente programa: 10 °C/h hasta 130 °C, 5 °C/h de 130-150 °C, 1 °C/h de 150-200 °C, 2 °C/h de 200-250 °C, 5 °C/h de 250-300 °C, 10 °C/h de 300-350 °C, 50 °C/h de 350-1250 °C (se mantuvo 2 horas a 1250 °C), y 50 °C/h de 1250-20 °C. El calentamiento a 1250 °C causa que el  $Fe_2O_3$  de la cinta de unión reaccione con el  $(La_{0,9}Ca_{0,1})_{1,005}FeO_3$  de la cinta de unión para formar una pequeña cantidad de fase líquida. A continuación se comprobaron las pérdidas en los ensamblajes y ocho de ellos se templaron por calentamiento a 1400 °C durante dos horas sin ninguna carga externa en aire estancado usando rampas de 50 °C/h.

Se usó un instrumento para comprobar las pérdidas de helio después del proceso de unión a 1250 °C y del ciclo de templado a 1400 °C. Uno de los ensamblajes del tubo de  $La_{0,85}Ca_{0,15}Fe_{1,01}O_3$  se calentó solamente a 1250 °C y el otro ensamblaje, que pasó por un calentamiento de dos etapas, se examinó usando SEM después de pulirlo con una pasta de diamante.

Los nueve ensamblajes del tubo fueron herméticos al He después del calentamiento a 1250 °C, así como a 1400 °C.

## Ejemplo 30. Unión de tubos molidos de extremo cerrado a extremo abierto

Se cortaron tubos de  $La_{0,9}Ca_{0,1}FeO_3$  de extremo cerrado perpendiculares a la dirección longitudinal de los tubos para formar tubos con ambos extremos abiertos y tapas con un extremo cerrado. Se molieron los extremos de los tubos cortados y las tapas. Se rebanaron juntas de la cinta de unión, como se ha descrito en el Ejemplo 29, y los tubos se unieron a las tapas exactamente de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 29. Se aplicó presión (170 kPa/junta) mediante la carga de los tres ensamblajes del tubo al mismo tiempo con refractarios colocados en la parte superior de los soportes, que contactaban cada ensamblaje del tubo, durante el calentamiento que ocurrió a 1250 °C usando el mismo programa de calentamiento/enfriamiento que se ha ofrecido en el Ejemplo 29. Cinco de los cinco ensamblajes del tubo preparados con este método fueron herméticos al helio a temperatura ambiente.

## Ejemplo 31. Junta placa plana a placa plana

Un bloque molido de  $La_{0,9}Ca_{0,1}FeO_3$  se unió a una primera placa molida de  $La_{0,9}Ca_{0,1}FeO_3$  usando la cinta de unión descrita en el Ejemplo 29. El bloque tiene dos agujeros pasantes para permitir que el gas pase a través de él. La primera placa es hueca y tiene dos agujeros en dos caras opuestas. Los agujeros de la primera cara de la placa coinciden con la ubicación de los agujeros del bloque. Se rebanaron juntas de la cinta verde de unión (9,5 mm d.i. por 15,8 mm d.e.) y la cinta se cargó con 245 kPa de presión. El módulo se calentó a 5 °C/h de 20-350 °C, 60 °C/h de 350-1250 °C (se mantuvo 10 horas a la 1250 °C), y se enfrió a 60°C/h de 1250 °C a 20 °C. La cantidad de fuga estaba por debajo de 0,01 sccm en cada puerto. A continuación se unió una segunda placa de  $La_{0,9}Ca_{0,1}FeO_3$  a la primera placa, después de moler ambas superficies planas de unión, usando juntas (7,9 mm d.i. por 12,7 mm d.e.) de la cinta de unión. La segunda placa es hueca y tiene dos agujeros en una superficie que coinciden con la ubicación de los agujeros de la segunda cara de la primera placa. Dado que la placa es hueca, los agujeros en la segunda placa están en comunicación de flujo entre sí. Se aplicó presión (270 kPa) a los precintos y se usó el mismo programa de calentamiento/enfriamiento que para la junta del bloque a la primera placa. La cantidad de fuga del módulo entero que consiste en el bloque, la primera placa y la segunda placa fue 0,035 sccm. Esta es una cantidad

de fuga muy baja.

Ejemplo 32: Unión de óxidos de lantano, estroncio y cobalto

5 En este ejemplo se unieron dos cuerpos sinterizados hechos de óxido de lantano, estroncio y cobalto.

10 Se preparó una cinta de material de junta como en los Ejemplos 1-6. La fase líquida se proporciona mediante un óxido metálico multicomponente de bajo punto de fusión seleccionado del sistema SrO-CuO. De la misma manera, se podrían usar materiales seleccionados de los sistemas  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  o  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$ . Estos materiales de bajo punto de fusión se combinan con un óxido metálico multicomponente más refractario del sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$ , para formar el material de la junta.

15 Como se muestra en la Figura 2, en el sistema SrO-CuO existen composiciones con puntos de fusión de 1060 °C y 955 °C, respectivamente. Como en los Ejemplos 23-28, se forma la mezcla del óxido metálico de bajo punto de fusión y del óxido metálico multicomponente más refractario en una cinta como material de junta. La cinta se posiciona entre las dos partes que se van a unir. Después de esto las partes se calientan a una temperatura superior al punto de fusión e inferior a la temperatura de sinterización de los cuerpos sinterizados que se van a unir (1200 °C). Las partes se mantienen a esta temperatura durante 4 horas, que es suficiente para dar margen a que se forme la fase líquida y para la reacción de sinterización de la fase líquida. Después de esto las partes se enfrían.

20 Como en los Ejemplos 1-6, se forma una junta en la que coinciden estrechamente los coeficientes de expansión química y térmica del material interfacial con los de las partes. De esta manera la junta tiene casi la misma estabilidad de ciclo térmico que las partes propiamente dichas.

REIVINDICACIONES

1. Un método de unión de al menos dos cuerpos sinterizados para formar una estructura compuesta, comprendiendo dicho método:

5 la provisión de un primer cuerpo sinterizado que comprende un primer óxido metálico multicomponente que tiene una primera estructura cristalina seleccionada entre el grupo que consiste en una estructura de tipo perovskita y una estructura de tipo fluorita;

10 la provisión de un segundo cuerpo sinterizado que comprende un segundo óxido metálico multicomponente que tiene una segunda estructura cristalina idéntica a la primera estructura cristalina;

15 la aplicación en una interfase entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado de un material de junta que comprende al menos un óxido metálico, en el que (i) el al menos un óxido metálico comprende al menos un metal compartido contenido en al menos uno del primer óxido metálico multicomponente y el segundo óxido metálico multicomponente; (ii) el material de la junta está libre de boro, silicio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, fósforo y telurio; y (iii) el al menos un óxido metálico tiene un punto de fusión inferior a la menor de una primera temperatura de sinterización del primer óxido metálico multicomponente y una segunda temperatura de sinterización del segundo óxido metálico multicomponente; y

20 el calentamiento del primer cuerpo sinterizado, el segundo cuerpo sinterizado y el material de la junta a una temperatura de unión superior al punto de fusión del al menos un óxido metálico e inferior a la menor de la primera temperatura de sinterización y la segunda temperatura de sinterización durante un período de tiempo suficiente para formar una junta entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado y de esta forma proporcionar la estructura compuesta.

25 2. El método de la reivindicación 1, en el que la junta comprende un tercer óxido metálico multicomponente que tiene una tercera estructura cristalina idéntica a la primera estructura cristalina y a la segunda estructura cristalina.

30 3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que al menos un óxido metálico forma una fase líquida y al menos una fase sólida tras el calentamiento a la temperatura de unión.

4. El método de la reivindicación 3, en el que la fase líquida y la al menos una fase sólida reaccionan para formar la junta.

35 5. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que al menos dos metales del primer óxido metálico multicomponente están también en el segundo óxido metálico multicomponente.

40 6. El método de la reivindicación 5, en el que el tercer óxido metálico multicomponente comprende al menos dos metales contenidos en el primer óxido metálico multicomponente y al menos dos metales contenidos en el segundo óxido metálico multicomponente.

7. El método de una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la primera y la segunda estructuras cristalinas consisten en un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en fluorita, brownmillerita, fases de Aurivillius, y perovskita.

45 8. El método de una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la junta se selecciona entre el grupo que consiste en una junta tubo a tubo, una junta placa plana a tubo y una junta placa plana a placa plana.

9. El método de una de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer óxido metálico multicomponente y el segundo óxido metálico multicomponente se representan independientemente mediante:



55 en la que A es un lantánido del bloque F, La o una mezcla de los mismos; A' es un metal del grupo 2; A'' es un lantánido del bloque F o un elemento de los grupos 1, 2 o 3 de la tabla periódica; B, B' y B'' son diferentes los unos de los otros y se seleccionan entre los metales de transición del bloque D;  $\delta$  es un número que proporciona la neutralidad de carga a la composición; y en la que  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq x' \leq 1$ ;  $0 \leq x'' \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1,1$ ;  $0 \leq y' \leq 1$ ; y  $0 \leq y'' \leq 1,1$ ; con la condición de que  $(x + x' + x'') = 1$  y  $0,9 \leq (y + y' + y'') \leq 1,1$ .

60 10. El método de la reivindicación 9, en el que al menos dos metales del primer óxido metálico multicomponente están también en el segundo óxido metálico multicomponente y al menos dos de los índices x, x', x'', y, y', e y'' satisfacen las siguientes condiciones:  $|(x_1 - x_2)| : x_1 \leq 0,1$ ;  $|(x'_1 - x'_2)| : x'_1 \leq 0,1$ ;  $|(x''_1 - x''_2)| : x''_1 \leq 0,1$ ;  $|(y_1 - y_2)| : y_1 \leq 0,1$ ;  $|(y'_1 - y'_2)| : y'_1 \leq 0,1$ ; e  $|(y''_1 - y''_2)| : y''_1 \leq 0,1$ , en las que cada subíndice 1 se refiere al primer óxido multicomponente y cada subíndice 2 se refiere al segundo óxido multicomponente.

11. El método de la reivindicación 10, en el que la junta comprende un tercer óxido metálico multicomponente que

tiene una tercera estructura cristalina idéntica a la primera estructura cristalina y a la segunda estructura cristalina, y dos de los índices  $x$ ,  $x'$ ,  $x''$ ,  $y$ ,  $y'$  e  $y''$  del tercer óxido metálico multicomponente ( $I_3$  e  $I_3'$ ) tienen la siguiente relación con respecto a los dos índices correspondientes del primer óxido metálico multicomponente ( $I_1$  e  $I_1'$ ) y del segundo óxido metálico multicomponente ( $I_2$  e  $I_2'$ ):

5

$$I_1 \leq I_3 \leq I_2 \text{ o } I_2 \leq I_3 \leq I_1,$$

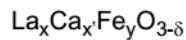
e

10

$$I_1' \leq I_3' \leq I_2' \text{ o } I_2' \leq I_3' \leq I_1'.$$

12. El método de una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el primer óxido metálico multicomponente y el segundo óxido metálico multicomponente se representan independientemente mediante la fórmula:

15



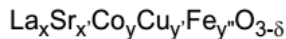
en la que  $0,5 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq x' \leq 0,5$  y  $0,9 \leq y \leq 1,1$ .

20

13. El método de la reivindicación 12, en el que el material de la junta comprende un material seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de calcio, óxido de hierro, óxido de lantano, óxidos mixtos de los mismos y las mezclas de los anteriores, y  $0,5 \leq x \leq 0,97$  y  $0,03 \leq x' \leq 0,5$ .

25

14. El método de una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la junta comprende opcionalmente un tercer óxido metálico multicomponente que tiene una tercera estructura cristalina idéntica a la primera estructura cristalina y a la segunda estructura cristalina, y en el que el primer, el segundo, y, si estuviera presente, el tercer óxido metálico multicomponente se representan independientemente mediante la fórmula:

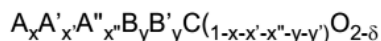


30

en la que  $(x + x') = 1$ ;  $0 \leq y \leq 1,05$ ; y  $0,95 < (y + y' + y'') \leq 1,05$ , y el material de la junta se selecciona entre el grupo que consiste en óxido de lantano, óxido de cobre, óxido estroncio, óxido de cobalto, óxido de hierro, óxidos mixtos de los mismos y las mezclas de los anteriores.

35

15. Un método de la reivindicación 1, en el que: (a) la junta comprende opcionalmente un tercer óxido metálico multicomponente que tiene una tercera estructura cristalina idéntica a la primera estructura cristalina y a la segunda estructura cristalina, y (b) el primer, el segundo, y, si estuviera presente, el tercer óxido metálico multicomponente son idénticos o diferentes y se representan independientemente mediante:



40

en la que es A es un lantánido del bloque F (Ln), La o una mezcla de los mismos; A' es un metal del grupo 2 o del grupo 3; A'' es un lantánido del bloque F diferente de A; B, y B' son metales del bloque D diferentes; C es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en Ce, Zr, Hf, Bi, y Th;  $\delta$  es un número que proporciona la neutralidad de carga a la composición;  $0 \leq x \leq 0,3$ ;  $0 \leq x' \leq 0,2$ ;  $0 \leq x'' \leq 0,2$ ;  $0 \leq y \leq 0,2$ ; y  $0 \leq y' \leq 0,2$ , con la condición de que  $(x + x' + x'' + y + y') \leq 0,5$ .

45

50

16. El método de la reivindicación 15, en el que el primer y el segundo óxidos metálicos multicomponente comprenden al menos dos metales idénticos y dos de los índices  $x$ ,  $x'$ ,  $x''$ ,  $y$ , e  $y'$  del tercer óxido metálico multicomponente ( $I_3$  e  $I_3'$ ) tienen la siguiente relación con respecto a los dos índices correspondientes del primer óxido metálico multicomponente ( $I_1$  e  $I_1'$ ) y del segundo óxido metálico multicomponente ( $I_2$  e  $I_2'$ ):

$$I_1 \leq I_3 \leq I_2 \text{ o } I_2 \leq I_3 \leq I_1,$$

e

55

$$I_1' \leq I_3' \leq I_2' \text{ o } I_2' \leq I_3' \leq I_1'.$$

17. El método de las reivindicaciones 15 o 16, en el que el primer y el segundo óxidos metálicos multicomponente se



representan independientemente mediante la fórmula general:



- 5 en la que Ln es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en Sm, Gd, Y y las mezclas de los mismos; A' es un metal del grupo 2; Ln'' es La o un lantánido distinto de Sm, Gd, e Y; y en la que  $0,05 \leq x \leq 0,25$ ;  $0 \leq x' \leq 0,03$ ;  $0 \leq x'' \leq 0,25$ ;  $0,001 \leq y \leq 0,03$ ;  $0,05 \leq x + x'' \leq 0,25$  y  $0,001 \leq y + x' \leq 0,03$ .
18. El método de una de las reivindicaciones precedentes, en el que la junta es hermética al helio.
- 10 19. El método de una de las reivindicaciones precedentes, llevado a cabo sin aplicar ninguna presión.
20. El método de una de las reivindicaciones precedentes, en el que el calentamiento se lleva a cabo en presencia de aire.
- 15 21. El método de una de las reivindicaciones precedentes, en el que la estructura compuesta está libre de una fase interfacial.
22. El método de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la junta comprende una fase interfacial al menos tan resistente a la oxidación y a la reducción como el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado.
- 20 23. El método de una de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de la junta comprende de forma adicional al menos un aglutinante orgánico.
- 25 24. El método de una de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de la junta tiene una plasticidad suficiente para ajustarse antes de dicho calentamiento a la forma de la interfase entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado.
- 30 25. El método de una de las reivindicaciones 1 a 18, en el que se aplica presión a los cuerpos sinterizados que se tienen que unir para producir una presión de junta de 0,001 a 1 MPa en la junta.
26. Una estructura compuesta preparada mediante el proceso de una de las reivindicaciones 1 a 25, comprendiendo dicha estructura compuesta:
- 35 un primer cuerpo sinterizado que comprende un primer óxido metálico multicomponente que tiene una primera estructura cristalina seleccionada entre el grupo que consiste en una estructura de tipo perovskita y en estructura de tipo fluorita;
- un segundo cuerpo sinterizado que comprende un segundo óxido metálico multicomponente que tiene una segunda estructura cristalina idéntica a la primera estructura cristalina, y
- 40 una junta entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado que comprende al menos un óxido metálico, en la que el al menos un óxido metálico: (i) comprende al menos un metal compartido contenido en al menos uno del primer óxido metálico multicomponente y del segundo óxido metálico multicomponente; (ii) está libre de cationes de boro, carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, fósforo y telurio; y (iii) tiene un punto de fusión inferior a la menor de una primera temperatura de sinterización del primer óxido metálico multicomponente y una segunda temperatura de sinterización del
- 45 segundo óxido metálico multicomponente.
27. La estructura compuesta de la reivindicación 26, en la que la junta contiene un tercer óxido metálico multicomponente que tiene una tercera estructura cristalina idéntica a la primera estructura cristalina y a la segunda estructura cristalina.
- 50 28. La estructura compuesta de la reivindicación 26 o 27, en la que el primer y el segundo óxidos metálicos multicomponente comprenden al menos dos metales idénticos.
29. La estructura compuesta de la reivindicación 27 o 28, en la que el tercer óxido metálico multicomponente comprende al menos dos metales contenidos idénticamente en el primer óxido metálico multicomponente y al menos dos metales contenidos idénticamente en el segundo óxido metálico multicomponente.
- 55 30. La estructura compuesta de una de las reivindicaciones 26 a 29, en la que el primer y segundo óxidos metálicos multicomponente tienen estructuras cristalinas de un tipo seleccionado entre el grupo que consiste en fluorita, brownmillerita, fases que Aurivillius, y perovskita.
- 60 31. La estructura compuesta de las de las reivindicaciones 26 a 30, en la que el primer y segundo cuerpos sinterizados son tubos y/o placas planas y se unen mediante juntas tubo a tubo, placa plana a tubo o placa plana a placa plana.

32. La estructura compuesta de una de las reivindicaciones 26 a 31, en la que la junta es hermética al helio.
33. La estructura compuesta de las reivindicaciones 26 a 32, en la que la estructura compuesta está libre de una fase interfacial.
- 5 34. La estructura compuesta de una de las reivindicaciones 26 a 32, en la que la junta comprende una fase interfacial al menos tan resistente a la oxidación y a la reducción como el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado.
- 10 35. La estructura compuesta de la reivindicación 26, que es un dispositivo de separación de oxígeno.

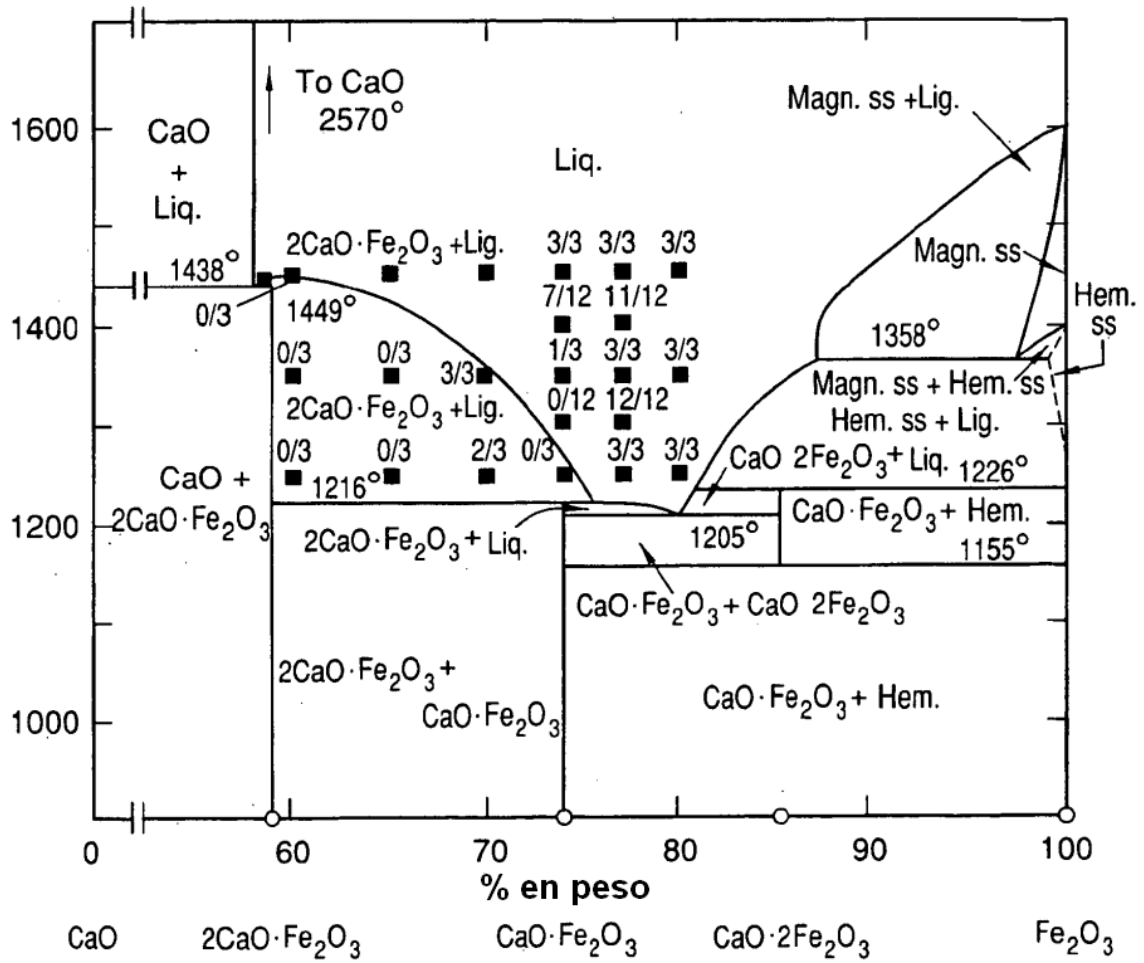


Figura 1

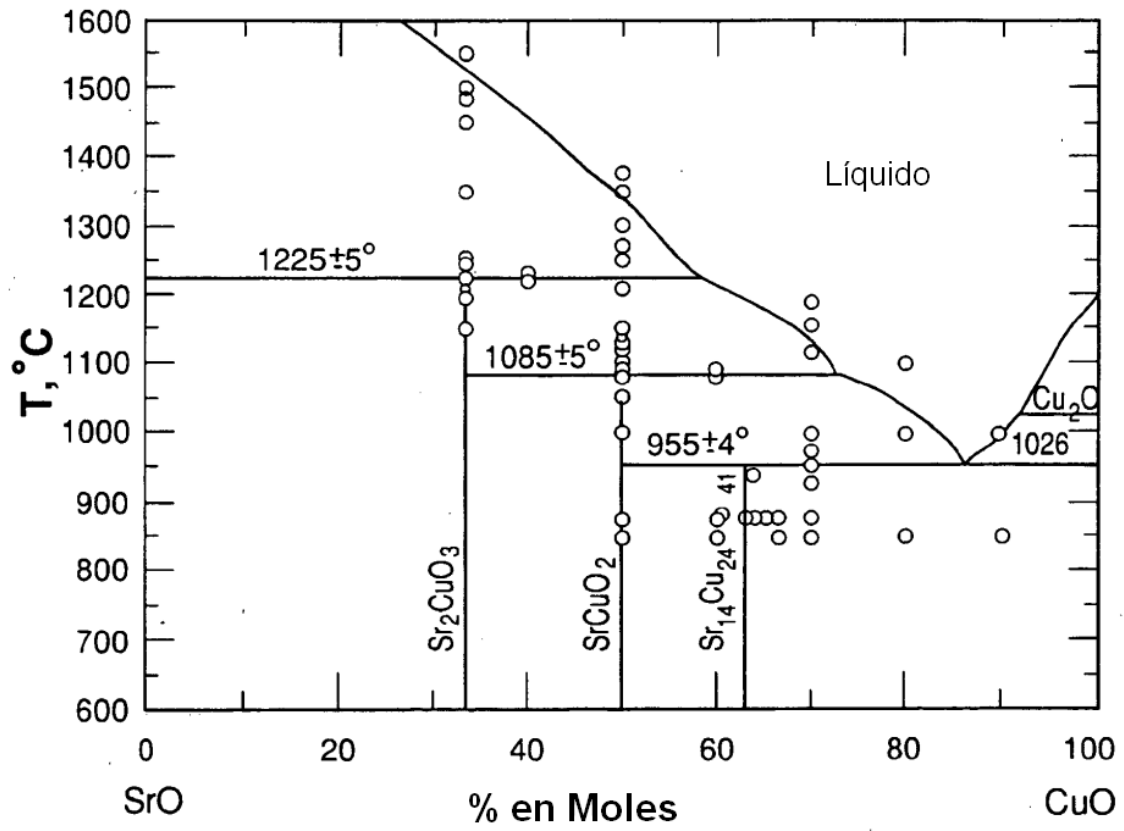


Figura 2



Figura 3a

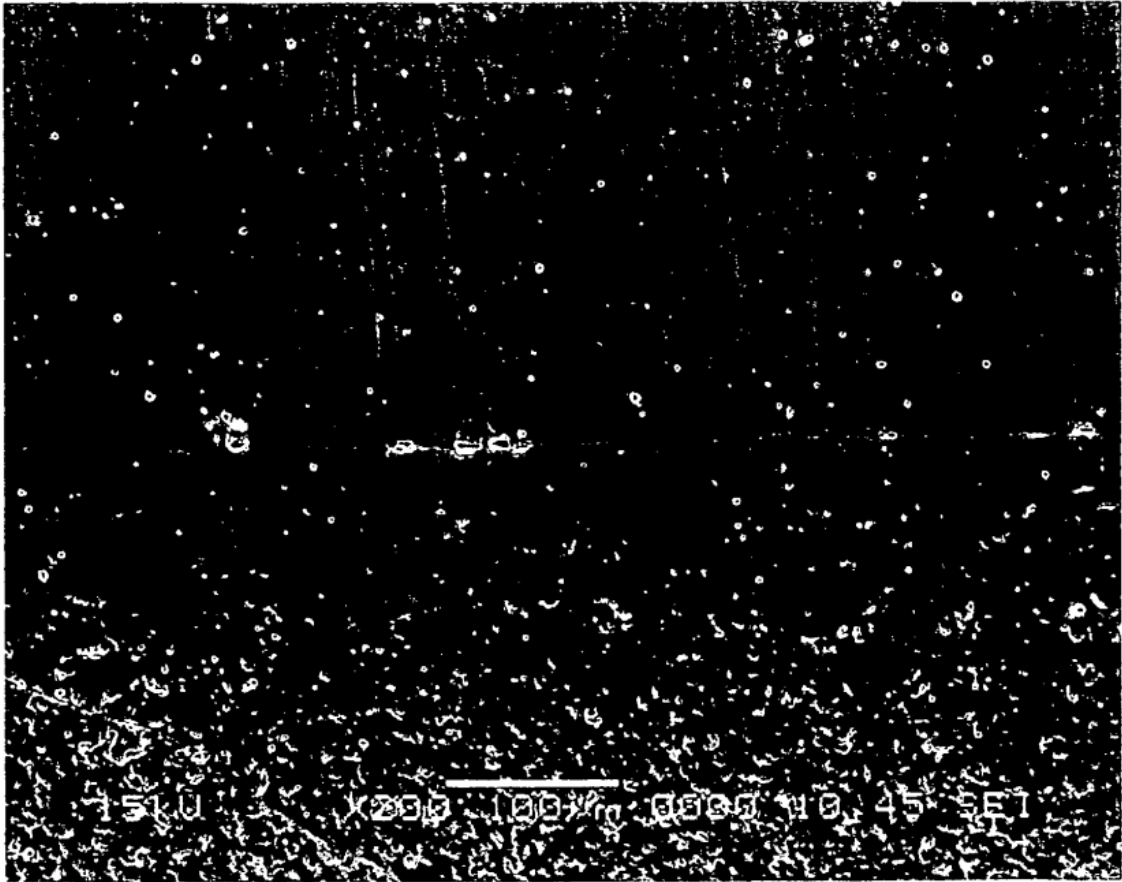


Figura 3b



Figura 4a

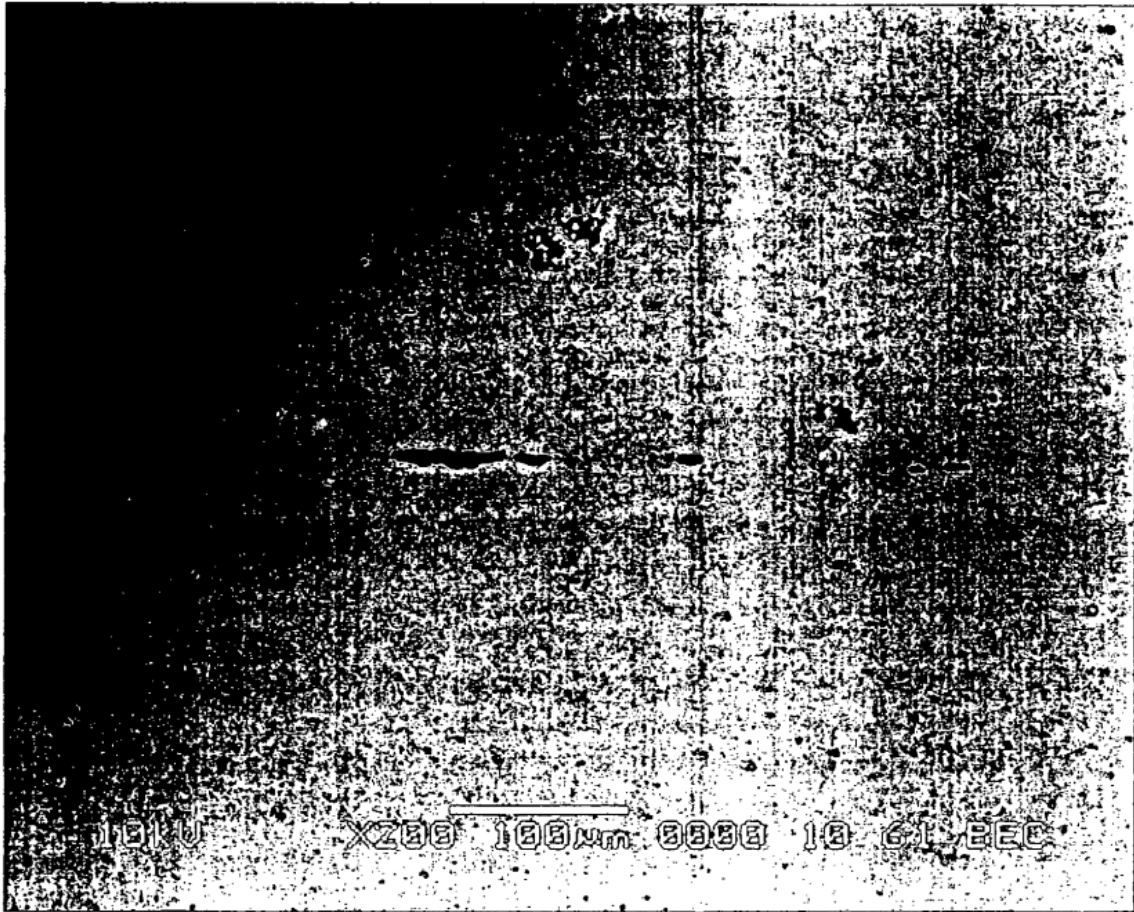


Figura 4b