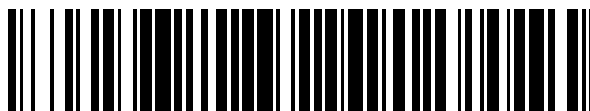


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 231**

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 04006693 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 1466693**

54 Título: **Método de unión de materiales de ITM usando una fase líquida parcial o completamente transitoria**

30 Prioridad:

21.03.2003 US 393954

21.03.2003 US 393564

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

14.03.2013

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 2 398 231 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 unión de materiales de ITM usando una fase líquida parcial o completamente transitoria

- 5 La presente invención fue llevada a cabo en parte con los fondos procedentes del Departamento de Energía de Estados Unidos bajo el programa DE-FC-98TF40343. El Gobierno de los Estados Unidos tiene los derechos de la presente invención como se define en las reivindicaciones.

10 **Antecedentes de la invención**

- 10 La presente invención se refiere a un procedimiento para formar una junta en una interfase entre dos cuerpos sinterizados que comprenden óxidos metálicos multi-componente de una estructura de cristal específico. Cuando se emplean dichos cuerpos sinterizados en un dispositivo tal como un dispositivo de separación de oxígeno, con frecuencia es obligatorio unir el mismo de forma segura o incluso proporcionar una junta hermética frente a gases, siendo necesario que dicha junta soporte las condiciones de operación del dispositivo. Los cuerpos sinterizados típicos de los dispositivos anteriores son una membrana de transporte de iones (un electrolito), una interconexión, un soporte, tubos cerámicos, sellantes y conductos, etc. Típicamente dichos cuerpos sinterizados se unen tubo-tubo, tubo-placa lisa y placa lisa-placa lisa, respectivamente.

- 20 Es probable que cualquier junta forme el punto más débil de todo el dispositivo. Los puntos débiles son críticos en los casos en los que el dispositivo se encuentra sujeto a condiciones de operación severas tales como temperatura elevada, diferencias de presión elevadas o entornos altamente oxidantes o reductores que son tolerados por los propios cuerpos sinterizados. Para proporcionar un dispositivo viable desde el punto de vista comercial, es necesario que la junta mantenga la integridad mecánica, compatibilidad con los cuerpos sinterizados y estanqueidad frente a gases incluso cuando es sometida a condiciones de operación. Por consiguiente, una junta ideal presentaría propiedades químicas y mecánicas comparables a las de los materiales objeto de unión, especialmente estabilidad de ciclado térmico comparable.

- 30 Hasta ahora, se han formado juntas entre cuerpos sinterizados por medio del uso de soldadura metálica, óxidos nano-cristalinos, materiales eutécticos de óxido-metal, vidrios y materiales compuestos de cerámica-vidrio. Véase, por ejemplo, S.D. Peteves et al., "The reactive route to ceramic joining: fabrication, interfacial chemistry and joint properties", Acta mater Vol. 46, N° 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, 4^o (Roger Carlsson et al. eds.) (1992) pp. 348-355; M. Neuhauser et al. "Fugen von Technischen Keramiken mit Keramik-Grünfolien", Ber DGK, Vol 72, N° 1-2 (1995) pp. 17-20; D. Seifert et al. "Verbind poroser mit dichtgesinterter Al₂O₃-Keramik durch Fugen mit keramischen Folien", Ber. DGK, Vol. 73 N° 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 materiales eutécticos de cerámica-metal presenta la desventaja de requerir el uso de un metal. Muchos metales se oxidan al aire a temperaturas elevadas y por tanto requieren el uso de atmósferas reductoras especiales para evitar la formación de un óxido de metal. Puede ocurrir que los cuerpos sinterizados a unir no sean estables en estas atmósferas reductoras, lo que resultaría en la descomposición de los cuerpos sinterizados. La unión de los cuerpos sinterizados usando capas intermedias nano-cristalinas presenta la desventaja de requerir presiones muy elevadas que podrían dañar las partes a unir debido a deformación plástica o incluso fractura.

- 50 El uso de soldaduras, es decir, materiales metálicos, o vidrios, es decir, disoluciones de sólidos de óxidos metálicos de multi-componente presenta la desventaja de dejar atrás una fase interfacial del material de la junta con propiedades que difieren de, y en muchos casos que son inferiores a, las de los materiales objeto de unión. Por ejemplo, las soldaduras dejan atrás un metal dúctil que, a temperaturas elevadas, puede experimentar deformación plástica, resultar incompatible con los materiales cerámicos que le rodean u oxidarse. De manera similar, las uniones de vidrio pueden presentar coeficientes de expansión térmica considerablemente diferentes en comparación con los óxidos metálicos de multi-componente que le rodean, presentando una estructura perovskítica o fluorítica, dando lugar a tensiones residuales no deseadas que siguen a los cambios de temperatura. Las uniones de vidrio se ablandarán posteriormente y fluirán a temperaturas por encima de su respectiva temperatura de transición vítrea. Finalmente, las juntas de vidrio pueden resultar químicamente incompatibles con un cuerpo sinterizado de estructura perovskítica o fluorítica a temperaturas elevadas. En cualquier caso, debido al material restante, de manera inevitable, la junta será visual o microscópicamente detectable, estando sus propiedades determinadas por medio del material de la propia junta, no por los cuerpos objeto de unión.

- 60 Otro método para formar la unión se describe en B. H. Rabin, and 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 el presente documento se describe que los componentes SiC se pueden unir usando una mezcla de polvos de Si y C. El documento no dice nada sobre la unión de óxidos en general, y especialmente sobre la unión de óxidos metálicos de multi-componente que presentan estructura fluorítica o perovskítica.

D. Steifer et al. "Verbind poroser mit dichtgesinterter Al₂O₃-Keramik durch Fugen mit keramischen Folien", Ber. DGK, Vol. 73 N^o. 10 (1996) 585-589, describe un método para unir materiales cerámicos de alúmina usando papeles metalizados para la unión de materiales cerámicos de alúmina-titania-calcia-magnesia. También se describen otros papeles metalizados de unión de alúmina-titania-calcia-magnesia-sílice y alúmina-titania-manganeso óxido de hierro-óxido de sílice. La temperatura de unión fue mayor que 100 °K menor que la temperatura de sinterización de los materiales cerámicos de alúmina objeto de unión. Estas composiciones de unión formaron una fase líquida tras el calentamiento hasta la temperatura de unión. Tras la unión, la junta mantuvo la composición de los papeles metalizados de unión y presentó una composición diferente de la de los cuerpos de alúmina que se unieron. Esta referencia afirma que las composiciones de unión a usar son altamente específicas para los materiales cerámicos objeto de unión. Esta referencia no se pronuncia sobre el modo de unir óxidos metálicos multi-componente. No se pronuncia de manera específica sobre el modo de unir óxidos multi-componente perovsquíticos.

Otro método para unir materiales cerámicos de alúmina se describe en M. Neuhauser et al. "Fugen von Technischen Keramiken mit Keramik-Grünfolien", Ber. DGK, Vol. 72. N^o. 1-2 (1995) pp. 17-20. Este método requiere el uso de papeles metalizados cerámicos fabricados a partir de una mezcla de alúmina, sílice y otros óxidos. La presencia de sílice resulta no deseable debido a que la sílice puede resultar química o mecánicamente incompatible con los materiales cerámicos objeto de unión. Además, la presente referencia tampoco se pronuncia sobre el modo de unir óxidos metálicos de multi-componente.

Un tercer método para unir partes de alúmina usando una mezcla de unión eutéctica de (Al,Cr)₂O₃-Cr se describe en S. Serkowski, "Application of ceramic-metal eutectics for solid-state bonding between ceramics". Int. Symp. Ceram. Mater. Compon. Engines, 4^o (Roger Carlsson et al. eds) (1992) pp. 348-355. Para obtener la junta, fueron necesarias atmósferas de gas especiales para producir presiones parciales de oxígeno reducidas con el fin de permitir la fusión de la mezcla de unión. El requisito de estas atmósferas de gas especiales limita los materiales cerámicos con los cuales se pueden usar las mezclas eutécticas. Muchos materiales cerámicos no serán estables bajo las condiciones de presión parcial de oxígeno reducida necesarias para se produzca la fusión de los materiales eutécticos. También las mezclas de unión eutécticas provocarán que el material de junta sea química y mecánicamente disimilar a los cuerpos objeto de unión. Esto presentará el efecto negativo de la estabilidad y la integridad de la junta. Además, la presente referencia no se pronuncia sobre la unión de óxidos metálicos de multi-componente.

Un cuarto método para unir alúmina se describe en R. Chaim et al. "Joining of alumina ceramics using nanocrystalline tape cast interlayer", J. of Materials Research, 15 (2000) pp 1724-1728. El presente método requiere presión en caliente de las partes de alúmina objeto de unión bajo presiones uniaxiales de 55-80 MPa a 1200-1300 °C. El presente método presenta la supuesta ventaja de que el material de junta es química y mecánicamente idéntico a las partes objeto de unión. No obstante, las elevadas presiones necesarias para producir la junta resultan no deseables ya que las presiones elevadas pueden conducir a fractura o deformación plástica de las partes cerámicas objeto de unión. Además, la presente referencia tampoco se pronuncia sobre el modo de unir óxidos metálicos de multi-componente.

En metalurgia, se ha desarrollado otro tipo de unión recientemente que es la denominada unión de fase líquida transitoria (TLP). Véase, por ejemplo, Y. Zou et al., "Modelling of transient liquid phase bonding", Int. Mat. Rev. Vol. 40, N^o. 5 (1995), p. 181 and I. Tuah-Poku et al., "Study of the Transient Liquid Phase Bonding, etc.", Metallurgical Transactions A Vol. 19A, Marzo de 1988, p. 675. El presente proceso se encuentra basado en la formación transitoria de una fase líquida que depende de la difusión de soluto. La tecnología de unión se ha usado de forma exclusiva sobre cuerpos metálicos.

Por tanto, resulta deseable proporcionar un método para formar una junta entre un primer cuerpo sinterizado que comprende un primer óxido metálico de multi-componente que tiene una estructura de cristal de tipo perovsquítico o fluorítico y un segundo cuerpo sinterizado que comprende un segundo óxido metálico de multi-componente que tiene una estructura de cristal del mismo tipo que el primer óxido metálico de multi-componente, permitiendo el método la formación de una junta que es química y mecánicamente compatible con el primer y segundo cuerpos sinterizados. Resulta además deseable que la formación de la junta no deje atrás una fase interfacial distinguible. Todavía resulta más deseable que el método debería permitir además la formación de una junta o fase interfacial refractaria y compatible, especialmente una junta que exhiba estabilidad de ciclado térmico comparable.

También resulta deseable proporcionar un método para formar una junta entre los cuerpos sinterizados primero y segundo anteriores, en la que la junta presente propiedades químicas y mecánicas similares a la de los cuerpos sinterizados o en la que la junta, si se encuentra presente en forma de fase adicional, pueda incluso presentar una composición química diferente y una estructura de cristal similar a la de los cuerpos sinterizados primero y segundo.

Todas las referencias citadas en el presente documento se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

Breve resumen de la invención

Por consiguiente, la invención proporciona un método para unir al menos dos cuerpos sinterizados para formar una

estructura de material compuesto, comprendiendo dicho método:

proporcionar un primer cuerpo sinterizado que comprende un primer óxido metálico de multi-componente que tiene una primera estructura de cristal seleccionada entre el grupo que consiste en una estructura perovskítica y fluorítica;

proporcionar un segundo cuerpo sinterizado que comprende un segundo óxido metálico de multi-componente que tiene una segunda estructura de cristal idéntica a la de la primera estructura de cristal;

proporcionar en la interfase entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado un material de junta que comprende al menos un óxido de metal, en el que al menos el óxido de metal:

(a) comprende (i) al menos un metal de un Grupo de la Tabla Periódica IUPAC idéntico al de al menos el metal de cuerpo sinterizado de uno del primer óxido metálico de multi-componente y el segundo óxido metálico de multi-componente y/o (ii) un metal de transición de la primera fila del Bloque-D no presente en el primer óxido metálico de multi-componente ni en el segundo óxido metálico de multi-componente y/o (ii) un lantánido no presente en el primer óxido metálico de multi-componente ni en el segundo óxido metálico de multi-componente.

(b) se encuentra libre de metales presentes en el primer óxido metálico de multi-componente y segundo óxido metálico de multi-componente;

(c) se encuentra libre de boro, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, fósforo y telurio; y

(d) presenta un punto de fusión por debajo de la primera temperatura de sinterización del primer cuerpo sinterizado y la segunda temperatura de sinterización del segundo cuerpo sinterizado; y

calentar los cuerpos sinterizados y el material de junta a una temperatura de unión por encima del punto de fusión y por debajo de las temperaturas de sinterización primera y segunda durante el tiempo suficiente para formar una junta entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpos sinterizado y proporcionar de este modo la estructura de material compuesto.

En una realización preferida, se forma un tercer óxido metálico de multi-componente que presenta una estructura de cristal del mismo tipo que la de los cuerpos sinterizados de óxido metálico de multi-componente primero y segundo en la interfase.

La invención además se refiere a una estructura de material compuesto que comprende dos cuerpos sinterizados como se han definido anteriormente unidos por medio del método de la invención. Preferentemente, dicho dispositivo es un dispositivo para separar oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno.

Breve descripción de diferentes vistas de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de fase del sistema BaO-CaO;

La Figura 2 es un diagrama de fase del sistema CaO-CuO; y

Las Figuras 3a, 3b, 3c y 3d son cortes transversales de un disco de $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_3$ unido (parte superior) a un tubo del mismo material (parte inferior) usando CuO-60 % en moles de CaO a 1250 °C durante una hora con un tamiz de acero inoxidable de número de malla 325 para impresión (Figuras 3a y 3b) y un tamiz de malla 109 para impresión (Figuras 3c y 3d), en el que 3a es un corte transversal pulido, 3b es un corte transversal fracturado; 3c es un corte transversal pulido; y 3d es un corte transversal fracturado.

Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para formar una junta entre un primer cuerpo sinterizado que comprende un primer óxido metálico de multi-componente que tiene una estructura de cristal de tipo perovskítico o fluorítico y un segundo cuerpo sinterizado que comprende un segundo óxido metálico de multi-componente que tiene una estructura de cristal del mismo tipo que la del primer óxido metálico de multi-componente.

Se describe una tecnología similar en dos aplicaciones co-pendientes presentadas en cualquier fecha, una titulada "METHOD OF FORMING A JOINT" y que tiene un Número de Expediente del Mandatario 06067 Estados Unidos y la otra titulada "PLANAR CERAMIC MEMBRANE ASSEMBLY AND OXIDATION REACTOR SYSTEM" que tiene un Número de Expediente de Mandatario 06276 Estados Unidos.

Los cuerpos sinterizados primero y segundo anteriores se unen (i) proporcionando en la interfase de los cuerpos sinterizados, en la cual se forma la junta, un material de junta que comprende un óxido de metal o mezcla de óxidos de metal, (ii) calentando los cuerpos sinterizados y el material de junta, y (iii) manteniendo la temperatura de calentamiento para hacer reaccionar el óxido de metal o la mezcla de óxidos de metal, o una de sus partes, para formar la junta. La reacción puede dar como resultado un tercer óxido metálico de multi-componente que presenta una estructura de cristal del mismo tipo que la del primer y segundo óxidos metálicos de multi-componente que se forman. La reacción también puede dar como resultado la formación de una junta sin que se produzca la formación

de ninguna fase apreciable en la interfase.

Tras el calentamiento de la etapa (ii) se proporciona una fase líquida por parte del material de la junta. Posteriormente, la presente fase líquida reacciona en la etapa (iii) para formar la junta, y por tanto puede ser denominada fase líquida transitoria. La presente invención también está basada en la presente fase líquida transitoria y en la sinterización para la formación de la junta. La sinterización de fase líquida transitoria ha sido usada previamente para la densificación de materiales sinterizados, véase, por ejemplo, LA 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, N° 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. La alúmina se ha unido usando compuestos de junta que forman fases líquidas tras el calentamiento, véase, S. Serkowski, "Application of ceramic-metal eutectics for solid-state bonding between ceramics", Int. Symp. Ceram. Mater. Compon. Engines, 4^o (Roger Carlsson et al. eds.) (1992) pp. 348-355; M. Neuhauser et al. "Fugen von Technischen Keramiken mit Keramik-Grünfolien", Ber. DGK, Vol. 72, N° 1-2 (1995) pp. 17-20; D. Seifert et al. "Verbind poroser mit dichtgesinterter Al₂O₃-Keramik durch Fugen mit keramischen Folien" Ber. DGK, Vol. 73 N° 10 (1996) 585-589. No obstante, el método no ha sido usado para la unión de óxidos metálicos de multi-componente.

Tras el calentamiento en la etapa (i) se proporcionan una fase líquida y de manera opcional al menos una fase sólida, preferentemente una o dos fases sólidas. La reacción de la fase líquida en la etapa (iii) puede ser con al menos una fase sólida o fases sólidas y/o con el primer y/o el segundo óxido metálico de multi-componente. Durante el curso de la reacción, se puede formar un tercer óxido metálico de multi-componente en la interfase. De manera alternativa, especialmente cuando no se proporciona fase sólida y/o la reacción tiene lugar con el primer y el segundo cuerpo sinterizado, no se forma fase adicional en la interfase.

El primer y segundo cuerpos sinterizados objeto de unión por parte del método de la presente invención comprenden, y preferentemente están formados por, un primer y segundo óxidos metálicos de multi-componente, respectivamente. Los óxidos metálicos de multi-componente presentan cada uno una estructura de cristal de tipo perovskítico o de fluorita. Además, tanto el primer como el segundo óxido metálico de multi-componente presentan una estructura de cristal del mismo tipo. Con la expresión "del mismo tipo", se entiende que en el caso de que el primer cuerpo sinterizado presente estructura perovskítica, el segundo cuerpo sinterizado también presenta estructura perovskítica. En caso de que el primer cuerpo sinterizado presente estructura de fluorita, el segundo cuerpo sinterizado también presenta estructura de fluorita y similares. Preferentemente, son del mismo tipo de sub-estructura, es decir, son iso-estructurales.

Las estructuras de perovskita incluyen como sub-estructuras reales perovskitas que incorporan una matriz de octaedro cúbica tri-dimensional, así como estructuras que incorporan una capa o capas de tipo perovskita, es decir, una matriz bi-dimensional de octaedro dispuesta en una matriz cuadrada bi-dimensional. El octaedro consiste en iones metálicos de diámetro pequeño coordinados por seis sitios de anión. Estos octaedros están estabilizados en cuanto a carga por medio de iones metálicos de diámetro más grande. Ejemplos de estructuras perovskíticas incluyen perovskitas cúbicas, brownmillerita, fases de aurivillius y similares. Las fases de aurivillius, en ocasiones denominadas perovskitas lamelares, consisten en capas de perovskita en las cuales los cationes metálicos de diámetro grande han sido sustituidos, en parte o en total, por capas de otro óxido, comúnmente (Bi₂O₂)²⁺. Las brownmilleritas son perovskitas que presentan una sexta parte de los iones de oxígeno que se pierden con las vacantes de ión de oxígeno resultantes, ordenados en líneas continuas en el interior del cristal. Un ejemplo es CaFeO_{2,5}.

Las fluoritas se caracterizan por números de coordinación catiónicos de 8 y números de coordinación aniónicos de 4. Los cationes se encuentran dispuestos en una matriz cúbica empaquetada de forma estrecha en la cual los aniones ocupan los sitios tetraédricos entre los cationes. Ejemplos de fluoritas incluyen itria estabilizada con circonia, estabilizada con óxido de bismuto o ceria impurificada.

Preferentemente, el primer y segundo óxidos metálicos de multi-componente presentan estructuras de red cristalina de un tipo seleccionado entre el grupo que consiste en fluorita, brownmillerita, fases de aurivillius y perovskita.

No es necesario que el primer y el segundo óxidos metálicos de multi-componente del primer y del segundo cuerpo sinterizado comprendan los mismos metales. No obstante, de acuerdo con una realización preferida, el primer y segundo óxido metálico de multi-componente comprenden al menos uno, más preferentemente al menos dos metales idénticos. Por ejemplo, el primer óxido metálico de multi-componente puede pertenecer a la familia de cobaltita de hierro, calcio y lantano, mientras que el segundo óxido metálico de multi-componente puede pertenecer a la familia de cobaltita de estroncio y lantano. Ambos serían perovskitas, es decir, óxidos metálicos de multi-componente que presentan una estructura de cristal del mismo tipo (perovskita) que comprende idénticamente los dos metales La y Co. La mayoría, preferentemente ambos cuerpos sinterizados, son del mismo material, es decir, comprenden los mismos elementos.

El material de la junta puede comprender un óxido de metal sencillo, una mezcla de óxidos de metal, un óxido metálico de multi-componente sencillo, una mezcla de óxidos metálicos de multi-componente o sus mezclas en forma de óxido de metal. En cualquier caso, el material de la junta forma una fase líquida que reacciona para formar la junta en la etapa (iii). El mecanismo por medio del cual el material de la junta forma la fase líquida incluye cualquier medio para proporcionar una fase líquida a partir del material de la junta, tal como fusión, segregación de fase para dar lugar a un líquido y una fase sólida y similares.

El óxido metálico o mezcla de óxidos metálicos se puede combinar con aglutinantes convencionales y/o disolventes para proporcionar una tinta, pasta o cinta. Posteriormente, se proporciona la presente tinta, pasta o cinta como material de junta en la interfase.

De manera general, el material de junta usado en el método de la invención:

(1) comprende al menos un óxido de metal que incluye:

- (a) al menos un metal del mismo Grupo de la tabla periódica IUPAC que el(los) metal(es) presente(s) en uno del primer y el segundo óxidos metálicos de multi-componente y/o
- (b) un metal de transición de la primera fila del Bloque-D no presente en el primer ni en el segundo óxidos metálicos de multi-componente y/o
- (c) un lantánido no presente en los óxidos primero ni segundo metálicos de multi-componente;

(2) se encuentra libre de metales en los óxidos primero y segundo metálicos de multi-componente;

(3) se encuentra libre de cationes de los elementos boro, silicio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, fósforo y telurio,

(4) presenta un punto de fusión por debajo de las temperaturas de sinterización de ambos cuerpos sinterizados, y

(5) de manera opcional forma, tras calentamiento y reacción, un tercer óxido metálico de multi-componente que tiene una estructura de cristal del mismo tipo que el primer y segundo óxido metálico de multi-componente.

Preferentemente, el material de junta comprende: (a) al menos un metal del mismo grupo de la tabla periódica IUPAC que el comprendido en uno de los óxidos primero y segundo metálicos de multi-componente y (b) un metal de transición de la primera fila del Bloque-D no presente en el primer ni en el segundo óxidos metálicos de multi-componente y/o (c) un lantánido no presente en el primer ni en el segundo óxidos metálicos de multi-componente.

Actualmente, el tercer óxido metálico de multi-componente formado a partir del óxido de metal como material de junta también puede comprender una mezcla de metales presente en el primer óxido metálico de multi-componente, y/o en el segundo óxido metálico de multi-componente y en el óxido de metal.

En determinadas realizaciones, el material de junta comprende un material seleccionado entre el grupo que comprende óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario, óxido de estroncio, óxido de cobre y óxidos mixtos y sus mezclas.

El óxido de metal del material de junta se encuentra sustancialmente, y más preferentemente, completamente libre de cationes de los elementos formadores de vidrio boro, silicio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, fósforo y telurio. Los óxidos metálicos que comprenden estos elementos no resultan apropiados como materiales de junta para el método de la invención, ya que tienden a formar disoluciones de sólidos (vidrios) en lugar de óxidos metálicos de multi-componente que presentan una estructura de cristal definida. Ejemplos típicos de dichos componentes son los sellantes de vidrio usados en la técnica anterior.

El material de la junta presenta un punto de fusión y además se funde por debajo de las temperaturas de sinterización de ambos cuerpos sinterizados. La expresión "punto de fusión" se refiere a una temperatura en la cual el material de junta proporciona una fase líquida. Por ejemplo, esto puede ser por medio de fusión de uno o más o todos los componentes de óxido de metal del material de junta, por medio de segregación de fase a partir del óxido(s) de metal o de una mezcla de ambos procesos. El término no requiere que todo el material de junta se encuentre en estado líquido por encima del punto de fusión, sino que incluye la formación de una fase líquida y al menos una fase sólida.

Debido a que típicamente la formación de la junta no debería deteriorar la integridad estructural de los cuerpos objeto de unión, la unión se lleva a cabo a temperaturas por debajo de la temperatura de sinterización de los cuerpos sinterizados. La expresión "temperatura de sinterización" según se usa en el presente documento, se refiere a una temperatura a la cual la densidad de los cuerpos sinterizados comienza a variar de manera apreciable. Se conocen las temperaturas de sinterización de varias composiciones cerámicas por parte del trabajador experto y/o se pueden determinar por medio de mediciones rutinarias. Las temperaturas de sinterización típicas para una perovskita ejemplar tales como cobaltitas de estroncio y lantano se encuentran dentro del intervalo de 1150 °C a 1300 °C, y especialmente de 1200 °C a 1250 °C. El punto de fusión del material de la junta debe encontrarse suficientemente

por debajo de estas temperaturas de sinterización para permitir el calentamiento de los cuerpos sinterizados y el material de la junta a una temperatura por encima de dicho punto de fusión del material de junta y por debajo de la temperatura de sinterización del primer y del segundo cuerpo sinterizado. Típicamente, el punto de fusión del material de junta es de al menos 50 °C, preferentemente al menos aproximadamente 100 °C e incluso más
5 preferentemente aproximadamente 200 °C más bajo que la temperatura de sinterización más reducida del primer y segundo cuerpo sinterizados, respectivamente.

Durante el calentamiento y/o el mantenimiento en las etapas (ii) y (iii), respectivamente, se aplica una presión de manera opcional a los cuerpos sinterizados objeto de unión para favorecer la formación de la junta. De manera
10 general, dicha presión puede estar dentro del intervalo de hasta 1 MPa. Preferentemente, dicha presión se encontrará dentro del intervalo 1-500 kPa. En determinadas realizaciones, el método se lleva a cabo sin presión aplicada, o a otra presión insuficiente para dañar los cuerpos sinterizados y la junta.

Tras el calentamiento, se proporciona la fase líquida en una cantidad suficiente para humectar la superficie de cualquier fase(s) sólida restante del material de junta y/o las dos superficies de los cuerpos sinterizados.
15 Preferentemente, se forma suficiente fase líquida para humectar por completo toda la interfase en la cual se forma la junta. Una humectación insuficiente dará lugar a una junta inferior. Además, sometiendo a ensayo la calidad de la junta (por ejemplo, estanqueidad frente a gases, porosidad, resistencia a la fractura, etc.), es posible determinar la cantidad necesaria por parte del trabajador experto. Posteriormente, la fase líquida reacciona con cualquier fase(s)
20 sólida(s) del material de junta y/o el primer y/o el segundo óxido metálico de multi-componente del primer o segundo cuerpo sinterizado, respectivamente. Durante la reacción, se puede formar un tercer óxido metálico de multi-componente en la interfase. Esto resulta especialmente ventajoso en el caso de superficies irregulares, debido a que la formación del tercer óxido metálico de multi-componente permite llenar los huecos durante la unión. No obstante, la formación de dicho tercer óxido no es obligatoria. A medida que avanza la reacción, se consume la fase líquida y
25 finalmente desaparece.

Típicamente, la cantidad suficiente de fase líquida se obtiene escogiendo una composición de punto de fusión reducido dentro de un diagrama de fase de los óxidos presentes en el material de junta. Las composiciones apropiadas y los diagramas de fase se pueden determinar de manera sencilla por parte del trabajador experto
30 teniendo en cuenta el tamaño, valencias y coordinación de los respectivos cationes metálicos del óxido(s) de metal del material de junta y los cuerpos sinterizados. La composición de bajo punto de fusión se puede usar como tal o se puede examinar con otro compuesto o mezcla de compuestos más refractaria para dar lugar al material de junta que proporciona la cantidad deseada de fase líquida y fase sólida. Los diagramas de fase ejemplares se muestran en las Figuras 1 y 2 adjuntas, que se tomaron de Lee y Lee, J. Am. Ceram. Soc. 72[2] p. 314-319, 1989, y A.M.M. Gadalla
35 et al., Trans. Br. Ceram. Soc. 62[4] p. 181-190, 1966, respectivamente.

El material de junta está formado por medio de mezcla de los respectivos óxidos metálicos en las cantidades deseadas de acuerdo con procedimientos cerámicos conocidos, de manera opcional añadiendo el aglutinante y
40 plastificantes conocidos en la técnica.

Preferentemente, las condiciones de calentamiento y las composiciones de polvo se seleccionan de manera que la junta se vuelva completamente sólida a la temperatura de tratamiento térmico. Preferentemente, el calentamiento se
45 lleva a cabo en un equipamiento convencional usado para sinterizar y hasta el intervalo de temperatura anterior. Tras el calentamiento, los cuerpos sinterizados se mantienen en la etapa (iii) a la temperatura durante el tiempo suficiente para permitir la formación de la junta y especialmente para permitir que se consuma la fase líquida. Se pueden determinar los tiempos de mantenimiento apropiados dependiendo de la composición, el tamaño de la interfase y el volumen de la fase líquida así como la velocidad de reacción. Los tiempos de mantenimiento típicos se encuentran dentro del intervalo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 24 horas, preferentemente de 1
50 a 4 horas. El calentamiento se puede llevar a cabo en una variedad de atmósferas, y preferentemente se lleva a cabo en una atmósfera, tal como aire, que no resulta nociva para los cuerpos sinterizados. No se requieren atmósferas reductoras y/o oxidantes como en el caso de determinados métodos de la técnica anterior.

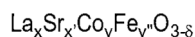
En una realización preferida del método de la invención, el primer y el segundo óxido metálico de multi-componente presentan una estructura de perovskita. Más preferentemente, el primer y el segundo óxido metálico de multi-
55 componente son iguales o diferentes y están representados de manera independiente por medio de



en la que A es un lantánido de bloque F, La o una de sus mezclas; A' es un metal del grupo 2; A'' está seleccionado entre los Grupos 1, 2 y 3 de la tabla periódica y los lantánidos del bloque-F; B, B' y B'' son diferentes unos de otros y
60 están seleccionados de manera independiente entre metales de transición del bloque-D, preferentemente de la primera fila de los metales de transición del bloque-D; δ es un número que da lugar a la composición neutra de carga; y en el 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 $0 \leq y'' \leq 1$, con la condición de que $(x+x'+x'') = 1$ y $0,9 \leq (y+y'+y'') \leq 1,1$.

Más preferentemente, en el primer y segundo óxidos metálicos de multi-componente al menos dos de A, A', A'', B, B' y B'' son el mismo y sus respectivos índices x, x', x'', y, y' e y'' satisfacen las 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 de multi-componente (es decir, x_1) y el índice "x" del segundo óxido metálico de multi-componente (es decir, x_2) dividido entre x_1 es menor o igual que 0,1); $|x'_1 - x'_2| : x'_1 \leq 0,1$; $|x''_1 - x''_2| : x''_1 \leq 0,1$; $|y_1 - y_2| : y_1 \leq 0,1$; $|y'_1 - y'_2| : y'_1 \leq 0,1$; $|y''_1 - y''_2| : y''_1 \leq 0,1$.

En la realización más preferida el primer y segundo óxidos metálicos de multi-componente están representados de manera independiente por medio de la fórmula



en la que $(x+x') = 1$; $0 \leq y \leq 1,05$; $0 \leq y'' \leq 1,0$ y $0,95 \leq (y+y'') \leq 1,05$. En este caso, preferentemente al menos un óxido de metal del material de junta está seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de cobre, óxido de bario, óxidos de lantano, óxido de cobalto, óxido de calcio y sus mezclas y sus óxidos mixtos, siendo el óxido de cobre y el óxido de calcio y sus mezclas y sus óxidos mixtos, tales como Ca_2CuO_3 especialmente preferidos.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a una estructura de material compuesto que comprende dos de los cuerpos sinterizados como se ha definido anteriormente, unidos por medio del método de la invención. La junta puede estar formada en una interfase entre dos superficies lisas, pero también puede estar formada a lo largo de superficies curvadas y/o no curvadas, tales como las superficies externas del cuerpo cilíndrico de un tubo, etc. Preferentemente, la junta es hermética frente a helio. También es preferible que la estructura de material compuesto se encuentre libre de una fase interfacial, o menos preferentemente, contenga una fase interfacial al menos tan resistente frente a la oxidación y reducción como el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado.

Preferentemente, la estructura de material compuesto es un dispositivo para separar oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y de manera opcional el dispositivo es también para hacer reaccionar dicho oxígeno. Se conocen dichos dispositivos en la técnica y, por ejemplo, se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.240.480, 5.534.471 y 5.681.373 y en la Solicitud de Patente Europea 1035072. Típicamente, los cuerpos sinterizados en estos casos están seleccionados entre el grupo que consiste en una membrana de transporte de iones, un electrolito, una interconexión, un tubo cerámico, un soporte y sellantes. En general, estos se encuentran unidos tubo-tubo, tubo-placa lisa o placa lisa-placa lisa, respectivamente, incluyendo juntas tope-tope, circunferencia-tope y circunferencia-circunferencia.

La invención se ilustra de manera adicional y sus objetos y ventajas se comprenderán de manera más clara haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Ejemplos

Ejemplos 1-2: Unión de discos de $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_{3,8}$ y tubos

Se prepararon los lotes de material de junta mostrados en la Tabla 1 por medio de agitación con pintura de las materias primas durante una hora en un recipiente de polietileno de 250 ml con 100 g de 2-propanol y 250 g de medio Y-TZP esférico. Se secaron las suspensiones y posteriormente se molieron en seco durante 30 minutos antes del tamizado en una malla metálica -20. Se calcinaron los polvos por medio de calentamiento a 100 °C/h hasta 900 °C y se mantuvo durante 10 horas, antes de enfriar a temperatura ambiente a 100 °C/h. Se tamizaron los polvos calcinados a través de una malla metálica -40 usando una mano de mortero de alúmina antes de preparar lechadas mediante la adición de 0,5 g de polivinil butiral (PVB) como dispersante sobre 38,0 g de tolueno y 9,5 g de etanol. Se añadieron cien gramos de los polvos calcinados junto con 250 g de medio Y-TZP a un recipiente de polietileno de 250 ml. Se colocaron las lechadas en el agitador de pintura durante una hora. Se añadieron aglutinante (7,25 g de PVB) y plastificante (3,88 g de ftalato de butilo y bencilo (BBP)) para preparar lechadas de aproximadamente 60% en volumen de sólidos. Se disolvió el aglutinante por medio de agitación de pintura durante 90 minutos. Se desgasificaron las lechadas y se colaron sobre poliéster revestido con silicona a una altura de cuchilla rascadora de 0,13 mm para dar lugar a cintas secas de espesor entre 40 y 50 μm.

Tabla 1

Composiciones para unión				
Ejemplo	Composición (% en moles)	Masa (g)		
		CuO ¹	BaCO ₂ ²	CaCO ₂ ³
1	48% de BaO-52% de CuO	82,73	189,45	-
2	15% de CaO-85% de CuO	135,23	-	30,03

1. Baker calidad 1814-05 (Lote K29157)
 2. Kali-Chemie Corp. calidad VL 700 (alta pureza)
 3. CE calidad 111-30-26 (lote PL-1775)

Se sinterizaron discos y tubos de $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{3-\delta}$ a 1250 °C durante 2 horas y posteriormente se sometieron a bruñido sobre una rueda de diamante de 20 μm . Los discos bruñidos presentaron espesores que variaron entre 600 y 1000 μm y presentaron un diámetro de aproximadamente 22 mm. Se intercaló la cinta (25 mm de diámetro) de cada composición de la Tabla 1 entre dos discos bruñidos o entre un tubo y un disco. Se colocaron los pesos de masa de 37,5 g en conjuntos paralelos de partes intercaladas para mantener la cinta en contacto con los discos/tubos durante la eliminación del aglutinante. Se calentaron los conjuntos a 20 °C/h hasta 150 °C, 10 °C/h 150-300 °C, 50 °C/h 300-1100 °C (se mantuvo 4 horas a 1100 °C) y posteriormente se enfrió a 50 °C/h hasta temperatura ambiente.

Para unir los discos a los tubos se colocó una cinta (19 de mm de diámetro) sobre la parte superior de un disco bruñido y se colocó sobre el mismo la sección de tubo. Los tubos bruñidos presentaron un diámetro abierto de 15,5 mm y un diámetro interno de 11,5 mm. Se colocaron pesos de masa de 811 g o 512 g sobre dos de los tubos. El tercer montaje no tenía peso. Se sometieron los tres tubos a combustión por medio de calentamiento a 20 °C/h hasta 150 °C, 10 °C/h 150-300 °C, 50 °C/h 300-1100 °C (se mantuvo 4 horas a 1100 °C), 50 °C/h 1100-400°C (de mantuvo 10 horas a 400 °C) y posteriormente enfriamiento a 50 °C/h hasta temperatura ambiente.

Se consideraron los discos y los tubos unidos cuando se produjo la adherencia de unos a otros a temperatura ambiente bajo tensión mecánica ligera aplicada, por ejemplo, por medio de manipulación de las partes unidas o mediante pulido. Posteriormente se comprobaron las secciones de tubos unidas frente a fugas a temperatura ambiente para evaluar la calidad de la unión. Se sometieron a ensayo las juntas de manera convencional para evaluar la estanqueidad frente a gases con helio. Los ensayos revelaron en muchos casos (véase los ejemplos siguientes) que se habían formado juntas herméticas.

Se usó Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDS) para examinar la homogeneidad química. El mapeado EDS mostró que Cu y Ca difundieron fuera de la interfase durante un tiempo de mantenimiento de cuatro horas a 1100 °C, permitiendo presumiblemente la solidificación a esa temperatura. Posteriormente, se inspeccionaron las juntas visualmente, microscópicamente y por medio de imágenes de microscopia de electrones secundaria de retrodispersión (SEM) (muestras fracturadas y pulidas). En cada momento, pareció que las juntas resultaron apenas reconocibles y en algunos casos desaparecieron de forma virtual en una ampliación menor.

Ejemplos 3-10: Preparación de Tintas

Para ilustrar un intervalo completo de composiciones se prepararon 8 tintas a partir de las composiciones mostradas en la Tabla 2, es decir, para CuO y mezclas de cobre y óxidos de calcio. La Figura 2 muestra el diagrama de fase para Cu y Ca al aire, que indica que todas las composiciones deberían presentar la misma parte de fase fundida por encima de 1026 °C. El Ejemplo 5, es decir, la composición eutéctica, formará un líquido a la temperatura más baja y el Ejemplo 10 presentará la menor cantidad de fase líquida en todas las temperaturas.

Tabla 2
Composiciones antes de la calcinación

Composición N°.	Composición	Masa (g)	
		CuO	CaCO ₃
3	CuO	200	0,0
4	CuO-0,1 CaCO ₃	175,5	24,53
5	CuO-0,15 CaCO ₃	163,7	36,34
6	CuO-0,2 CaCO ₃	152,1	47,86
7	CuO-0,3 CaCO ₃	129,9	70,06
8	CuO-0,4 CaCO ₃	108,8	91,23
9	CuO-0,5 CaCO ₃	88,56	111,4
10	CuO-0,6 CaCO ₃	69,27	130,7

Se colocaron los 8 polvos en el agitador de pintura durante una hora en recipientes de polietileno de alta densidad de 250 ml con 250 g de medio esférico Y-TZP y 100 g de isopropanol. Posteriormente, los polvos mixtos se secaron al aire durante la noche antes de secar al horno a 70 °C durante tres horas. Se molieron en seco los polvos secos durante 30 minutos antes del tamizado con una malla metálica -40. A continuación, los polvos, con la excepción de CuO (Ejemplo N° 3), fueron calcinados a 900 °C durante 10 horas con rampas de 100 °C/h. Se sometieron a ensayo de rayos-X los polvos calcinados usando radiación CuK_{α} . Tal y como es esperada, todas las composiciones consistieron (exceptuando el Ejemplo 3) en una mezcla de CuO y Ca_2CuO_3 tras la calcinación a 900 °C.

Tabla 3
Composición de las tintas

Nº. de Ej. y Comp.	Composición (% en moles) tras sinterización	Cantidad (g)	Terpineol (g)	V-006 (g)	Ácido oléico (g)	Viscosidad (Pa s)
3	CuO	124,6	40,0	17,0	1,0	337
4	CuO-15% Ca ₂ CuO ₃	121,0	35,0	17,0	1,0	3
5	CuO-22% Ca ₂ CuO ₃	118,9	32,5	17,0	1,0	20
6	CuO-30% Ca ₂ CuO ₃	116,8	27,5	17,0	1,0	34
7	CuO-45% Ca ₂ CuO ₃	112,5	25,5	17,0	1,0	64
8	CuO-60% Ca ₂ CuO ₃	108,3	24,0	17,0	1,0	98
9	CuO-75% Ca ₂ CuO ₃	104,1	24,0	7,0	1,0	118
10	CuO-90% Ca ₂ CuO ₃	104,1	24,0	17,0	1,0	118

*Heraeus, Inc., Cermalloy Div.

El área superficial de los polvos calcinados varió entre 0,2 m²/g y 0,5 m²/g. Se molieron bajo vibración durante 48 horas con 80 g de 2-propanol y 500 g de Y-TZP esférico en recipientes de polietileno de alta densidad de 250 ml. Las áreas superficiales de los polvos molidos variaron entre 2 y 7 m²/g. Se secaron los polvos molidos durante la noche y posteriormente se prepararon tintas mediante la adición de terpineol, V-006 y ácido oleico en las cantidades que se presentan en la Tabla 3, usando un molino de tres rodillos. Los rodillos traseros presentaron una abertura de 50 µm y los rodillos delanteros presentaron una abertura de 25 µm. Se hicieron pasar todas las tintas a través de los rodillos cuatro veces y posteriormente se volvieron lentamente para mantener las tintas en suspensión.

Ejemplos 11-15: Unión de las partes

Se unieron tubos bruñidos de La_{0,4}Sr_{0,6}CoO_{3-δ} (LSCo) a discos bruñidos de LSCo, con las tintas 3 a 10 de los Ejemplos 3 a 10 suministradas sobre el tubo y posteriormente se colocó el tubo sobre el disco y se hizo girar para hacer salir la tinta, a medida que se llevó a cabo el contacto tubo-disco. Se secaron las tintas usando calor, haciendo fluir aire.

Se unieron diez y ocho tubos a diez y ocho discos a una presión de aproximadamente 10 kPa por medio de calentamiento a 1250 °C durante una hora usando el siguiente perfil de calentamiento/enfriamiento: RT-1250 °C a 50 °C/h (mantenimiento de 1 hora a 1250 °C), 1250-700 °C a 50 °C/h, 700-650 °C a 25 °C/h, 650-600 a 17 °C/h, 600-550 °C a 10 °C/h, 550-500 °C a 5 °C/h, 500-450 °C a 2,5 °C/h, 450-400 °C a 2 °C/h, 400-20 °C a 50 °C/h. Se comprobaron los tubos frente a fugas tras el sellado. Se pulieron las muestras seleccionadas con pasta de diamante o se fracturaron antes de la observación con el SEM. Se re-comprobaron las secciones de tubos pulidas con un medidor de tasa de fuga para determinar la calidad de la unión.

Pareció que todos los montajes tubo/disco estaban bien unidos. La comprobación de fugas mostró que fueron casi herméticos a temperatura ambiente. El pulido provoca tensiones mecánicas moderadas, lo que puede aumentar la tasa de fugas. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4. Estos resultados muestran que se puede usar un amplio intervalo de composiciones de CaO-CuO para unir a 1250 °C. Esto es coherente con el diagrama de fase proporcionado por la Figura 2, que muestra una fase líquida por encima de 1030 °C. La fase líquida es transitoria, a medida que CuO difunde hacia el interior de/reacciona con la perovskita.

Tabla 4

Tasas de Fugas a Temperatura Ambiente tras la Unión a 1250 °C durante una Hora			
Ej.	Nº. Comp.	Tasa de fuga (scm)	
		Antes del pulido	Tras el pulido
11	3	0,22, 0,23	4,2
12	5	0,006, 0,007	0,09
13	7	0,002, 0,007	0,01
14	9	0,001, 0,004	0,004
15	10	0,008, 0,0008	0,59

Ejemplos 16-23: Cantidad de Material de Junta

- 5 Se usaron las tintas preparadas en los Ejemplos 3-10 para unir tubos y discos con el procedimiento proporcionado en los Ejemplos 11-15, por medio del uso de diferentes tamices para impresión, lo que dio lugar a cantidades variables de tinta suministrada en la interfase. Se unieron los montajes de tubo/disco a una presión de aproximadamente 10 kPa por medio de calentamiento a temperatura durante una hora en un horno usando el siguiente perfil de calentamiento/enfriamiento: RT-1250 °C a 50 °C/h (mantenimiento de 1 hora a 1250 °C), 1250 °C-700 °C a 50 °C/h, 700-600 °C a 25 °C/h, 600-500 a 10 °C/h, 500-400 °C a 5 °C/h, 400-20 °C a 50 °C/h.
- 10 La Tabla 5 proporciona los datos de tasa de fugas para las composiciones de tinta CuO (Ejemplo N°. 3), CuO-15 % en moles de CaO (Ejemplo N°. 5), CuO-40% en moles de CaO (Ejemplo 7) y CaO-60% en moles de CuO (Ejemplo N°. 8). Fue posible preparar juntas herméticas para todas las composiciones usando un óxido mixto como aglutinante.

15 Tabla 5

Datos de Tasa de Fugas para los Montajes de Tubo/Disco de los Ejemplos 15-18					
Ejemplo	Composición de tinta	Diámetro de malla/alambre	Nº. Tinta aplicada (g/cm ²)	Tasa de fugas (sccm)	Hermética ^a
16	3	109/80	9,3±0,5x10 ⁻³	0,45±0,7	0 de 3
17	3	200/55	5,8±0,5x10 ⁻³	0,0	3 de 3
18	5	109/80	9,7±0,9x10 ⁻³	1,7±3,1	1 de 3
19	5	200/55	6,9±0,2x10 ⁻³	0,0	3 de 3
20	7	109/80	9,9±1,0x10 ⁻³	0,0	3 de 3
21	8	109/80	7,9±0,7x10 ⁻³	0,0	3 de 3
22	8	325	5,3±0,2x10 ⁻³	0,0	3 de 3
23	8	109/80	9,6±0,6x10 ⁻³	0,0	3 de 3

a. Hermético frente a He a temperatura ambiente.

- 20 La hermeticidad es únicamente una medida de si las juntas resultan aceptables. El examen usando SEM mostró que las mejores juntas fueron preparadas con la menor cantidad de Cu, de manera que CuO-60% en moles de CaO resultó superior a las otras tres composiciones. La tensión implicada en el bruñido y pulido revela una zona de daño debida a la transición de CoO a Co₃O₄ que produce la fractura intergranular y el desprendimiento en esta zona debidos a la tensión de tracción en la matriz de LSCo. Se apreció el desconchado espontáneo de la superficie, sin bruñido alguno, para tintas con concentraciones elevadas de cobre (Ejemplos 16 a 18) debido al mismo efecto. El atemperado por encima de la temperatura de transición CoO->Co₃O₄ limitó el efecto, pero no lo eliminó.
- 25 Diez de las diez y ocho juntas preparadas con la composición de CaO-40% en moles de CuO (Ejemplo N°. 8) fueron herméticas frente a He a temperatura ambiente cuando se unieron a mano con un pequeño movimiento de giro para garantizar un contacto estrecho. El Ejemplo 22 muestra una repetición del Ejemplo 21, con ligeramente menos tinta y la junta claramente visible (véase las Figuras 3a y 3b). Cuando se usa más tinta (véase el Ejemplo 23 y las Figuras 3c y 3d) la junta apenas resulta visible. Se ciclaron los montajes de tubo/disco por encima de 1100 °C y permanecieron herméticos tras el ciclado.

Ejemplo 24-29: Eficacia de los Otros Materiales de Junta

- 35 Se usaron cuatro cintas diferentes para unir tubos de LSCo sinterizados (6,35 g/cc) y rebordes bruñidos a los discos. Los cintas fueron de CuO-15% en moles de CaO (N°. 2), Ca_{1,01}FeO_{2,5}, Fe₂O₃-26% de CaO y Fe₂O₃-23% de CaO. Las cuatro composiciones forman fases de líquido transitorias antes de 1250 °C. Todas las cintas presentaron un espesor de aproximadamente 50 µm. Las tasas de calentamiento fueron de 50 °C/h hasta la temperatura de unión. Todos los montajes se unieron juntos. La Tabla 6 muestra cuales de los montajes fueron herméticos.
- 40 Se unieron nueve muestras de los cuerpos sinterizados LSCo usando cinta de CuO-15% en moles de CaO y tinta. Seis de estas muestras presentaron una geometría de tubo-tubo (tope a tope), se aplicó tinta a tres de ellos y se usó la cinta sobre los otros tres. Las tres muestras restantes consistieron en cinta entre un reborde y un disco. El análisis SEM de las muestras sinterizadas reveló que la composición de Ca₂CuO₃-CuO fluye bien y humecta las superficies que se encuentran en contacto con la misma. El calentamiento hasta 1250 °C durante dos horas deja una tercera fase o tercer óxido metálico de multi-componente en la interfase de las muestras tubo-tubo. Esta tercera fase rellena cualesquiera huecos en la interfase dejando únicamente unos pocos poros. La composición de esta tercera fase es

principalmente calcio, hierro y oxígeno, con cantidades pequeñas de cobre restante. La tercera fase difundió tras el atemperado a 1245 °C durante 4 horas. Todas las juntas fueron herméticas frente a He a temperatura ambiente.

Tabla 6
Unión con Fases Líquidas Diferentes

Ejemplo	Composición de cinta	Parámetros de Unión		Hermética
		Presión (kPa)	Temp./Tiempo	
24	CuO-15% en moles de CaO	0	1250 °C/1 hora	3 de 3
25	CuO-15% en moles de CaO	3	1250 °C/1 hora	3 de 3
26	CuO-15% en moles de CaO	90	1250 °C/1 hora	3 de 3
27	$\text{Ca}_{1,01}\text{FeO}_{2,5}$	2	1425 °C/18 horas	0 de 3
28	Fe_2O_3 -50% en moles de CaO	0-2	1425 °C/18 horas	1 de 4
29	Fe_2O_3 -46% en moles de CaO	0-2	1425 °C/18 horas	1 de 4

5 De acuerdo con el método de la invención, tal y como queda evidenciado por medio de los ejemplos anteriores, es posible unir cuerpos sinterizados tal como tubos cerámicos a discos por medio del uso de una fase líquida transitoria.

REIVINDICACIONES

1. Un método para unir al menos dos cuerpos sinterizados para formar una estructura de material compuesto, comprendiendo dicho método:

5 proporcionar un primer cuerpo sinterizado que comprende un primer óxido metálico de multi-componente que tiene una primera estructura de cristal seleccionada entre el grupo que consiste en una estructura perovskítica y una estructura fluorítica;
 10 proporcionar un segundo cuerpo sinterizado que comprende un segundo óxido metálico de multi-componente que tiene una segunda estructura de cristal idéntica a la de la primera estructura de cristal;
 proporcionar en la interfase entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado un material de junta que comprende al menos un óxido de metal, en el que al menos el óxido de metal:

15 (a) comprende (i) al menos un metal de un Grupo de la Tabla Periódica IUPAC idéntico al de al menos el metal de cuerpo sinterizado de uno del primer óxido metálico de multi-componente y el segundo óxido metálico de multi-componente y/o (ii) un metal de transición de la primera fila del Bloque-D no presente en el primer óxido metálico de multi-componente ni en el segundo óxido metálico de multi-componente y/o (ii) un lantánido no presente en el primer óxido metálico de multi-componente ni en el segundo óxido metálico de multi-componente;
 20 (b) se encuentra libre de metales presentes en el primer óxido metálico de multi-componente y segundo óxido metálico de multi-componente;
 (c) se encuentra libre de cationes de boro, silicio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, fósforo y telurio; y
 25 (d) presenta un punto de fusión por debajo de la primera temperatura de sinterización del primer cuerpo sinterizado y la segunda temperatura de sinterización del segundo cuerpo sinterizado; y

calentar los cuerpos sinterizados y el material de junta a una temperatura de unión por encima del punto de fusión de al menos un óxido de metal y por debajo de las temperaturas de sinterización primera y segunda, durante el período de tiempo suficiente para permitir que la fase líquida sea consumida entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado y de este modo proporcionar la estructura de material compuesto.

2. El método de la reivindicación 1, en el que al menos un óxido de metal tras el calentamiento proporciona una fase líquida y al menos una fase sólida.

3. El método de la reivindicación 2, en el que la fase líquida y al menos una fase sólida reaccionan para formar la junta.

4. El método de la reivindicación 1, en el que el primer óxido metálico de multi-componente contiene dos metales también presentes en el segundo óxido metálico de multi-componente.

5. El método de la reivindicación 1, en el que el material de junta comprende (a) un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica IUPAC no presente en uno del primer y segundo óxidos de metal de multi-componente y/o (b) un metal de transición de la primera fila del bloque-D no presente en el primer ni en el segundo óxidos metálicos de multi-componente.

6. El método de la reivindicación 1, en el que la primera y segunda estructuras de cristal consisten en un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en fluorita, brownillerita, fases de Aurivillius y perovskita.

7. El método de la reivindicación 1, en el que la junta está seleccionada entre el grupo que consiste en juntas tubo-tubo, placa lisa-tubo placa lisa-placa lisa.

8. El método de la reivindicación 1, en el que el primer y segundo óxidos metálicos de multi-componente son iguales o diferentes y están representados de manera independiente por medio de

55 $A_x A'_x A''_x B_y B'_y B''_y O_{3-\delta}$

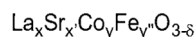
en la que A es un lantánido del bloque F, La o una de sus mezclas; A' es un metal del grupo 2; A'' está seleccionado entre los Grupos 1, 2 y 3 de la tabla periódica IUPAC y los lantánidos del bloque-F; B, B' y B'' son diferentes unos de otros y están seleccionados de manera independiente entre metales de transición del bloque-D; δ es un número que da lugar a la composición neutra de carga; y en el 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 $0,9 \leq (y+y'+y'') \leq 1,1$.

9. El método de la reivindicación 8, en el que el primer óxido metálico de multi-componente contiene dos metales también presentes en el segundo óxido metálico de multi-componente y los índices x, x', x'', y, y' e y'' satisfacen las

siguientes condiciones: $(x_1-x_2):x_1 \leq 0,1$; $(x'_1-x'_2):x'_1 \leq 0,1$; $(x''_1-x''_2):x''_1 \leq 0,1$; $(y_1-y_2):y_1 \leq 0,1$; $(y'_1-y'_2):y'_1 \leq 0,1$; $(y''_1-y''_2):y''_1 \leq 0,1$, en las que cada subíndice 1 se refiere al primer óxido de multi-componente y cada subíndice 2 se refiere al segundo óxido de multi-componente.

5 10. El método de la reivindicación 8, en el que el material de junta comprende un material seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario, óxido de estroncio, óxido de cobre y óxidos mixtos y sus mezclas.

10 11. El método de la reivindicación 9, en el que el primer y segundo óxidos metálicos de multi-componente están representados de forma independiente por medio de la fórmula general



15 en la que $(x+x') = 1$; $0 < y < 1,05$; $0 \leq y'' \leq 1,0$ y $0,95 \leq (y+y'') \leq 1,05$, y al menos el óxido de metal está seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de cobre, óxido de bario, óxido de calcio y óxidos mixtos y sus mezclas.

12. El método de la reivindicación 11, en el que al menos el óxido de metal es una mezcla u óxido mixto de óxido de calcio y óxido de cobre.

20 13. El método de la reivindicación 1, llevado a cabo sin presión aplicada.

14. El método de la reivindicación 1, en el que el calentamiento se lleva a cabo en aire.

25 15. El método de la reivindicación 1, en el que la estructura de material compuesto se encuentra libre de una fase interfacial.

16. El método de la reivindicación 1, en el que el material de junta además comprende al menos un aglutinante orgánico.

30 17. El método de la reivindicación 1, en el que las presiones de 0,001 a 1 MPa se aplican en la junta.

18. Una estructura de material compuesto producida por medio del método de la reivindicación 1, comprendiendo dicha estructura de material compuesto:

35 un primer cuerpo sinterizado que comprende un primer óxido metálico de multi-componente que tiene una primera estructura de cristal seleccionada entre el grupo que consiste en una estructura perovskítica y una estructura fluorítica;

un segundo cuerpo sinterizado que comprende un segundo óxido metálico de multi-componente que tiene una segunda estructura de cristal idéntica a la de la primera estructura de cristal; y

40 una junta entre el primer cuerpo sinterizado y el segundo cuerpo sinterizado que comprende al menos un óxido de metal, en el que al menos el óxido de metal:

45 (a) comprende (i) al menos un metal de un Grupo de la Tabla Periódica IUPAC idéntico al de al menos el metal de cuerpo sinterizado de uno del primer óxido metálico de multi-componente y el segundo óxido metálico de multi-componente y/o (ii) un metal de transición de la primera fila del Bloque-D no presente en el primer óxido metálico de multi-componente ni en el segundo óxido metálico de multi-componente y/o (ii) un lantánido no presente en el primer óxido metálico de multi-componente ni en el segundo óxido metálico de multi-componente;

(b) se encuentra libre de metales presentes en el primer óxido metálico de multi-componente y segundo óxido metálico de multi-componente;

50 (c) se encuentra libre de cationes de boro, carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, fósforo y telurio; y

(d) presenta un punto de fusión por debajo de la primera temperatura de sinterización del primer cuerpo sinterizado y la segunda temperatura de sinterización del segundo cuerpo sinterizado.

55 19. La estructura de material compuesto de la reivindicación 18, en la que la primera y segunda estructuras de cristal consisten en un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en fluorita, brownmillerita, fases de Aurivillius y perovskita.

60 20. La estructura de material compuesto de la reivindicación 18, en la que el primer y segundo cuerpos son tubos y/o placas lisas y la junta es una junta de tubo-tubo, placa lisa-tubo o placa lisa-placa lisa.

21. La estructura de material compuesto de la reivindicación 18, en la que la estructura de material compuesto se encuentra libre de una fase interfacial.

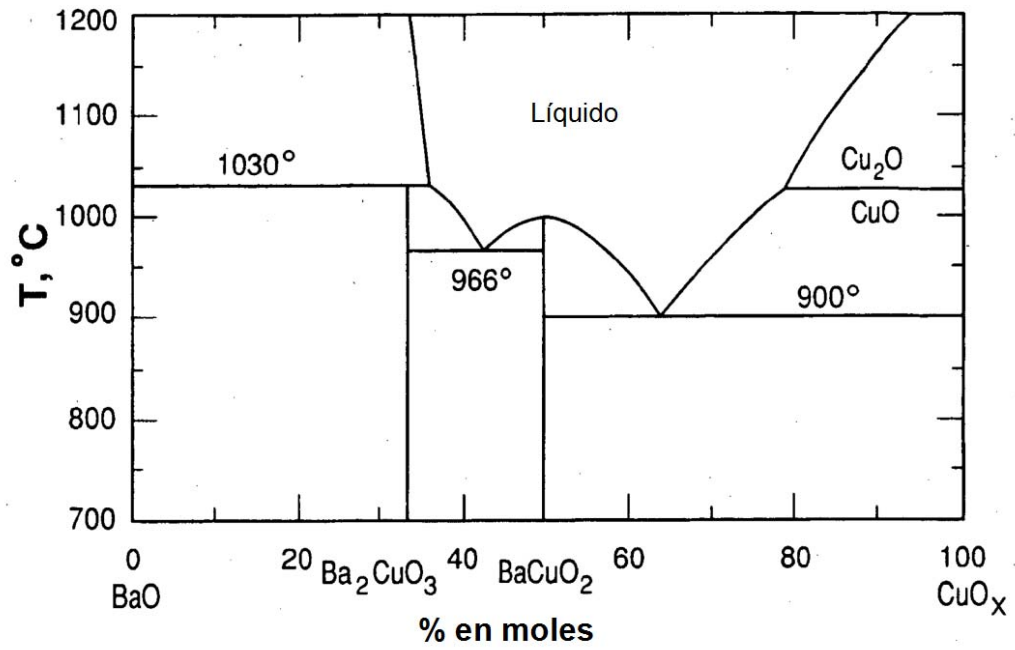


Fig. 1

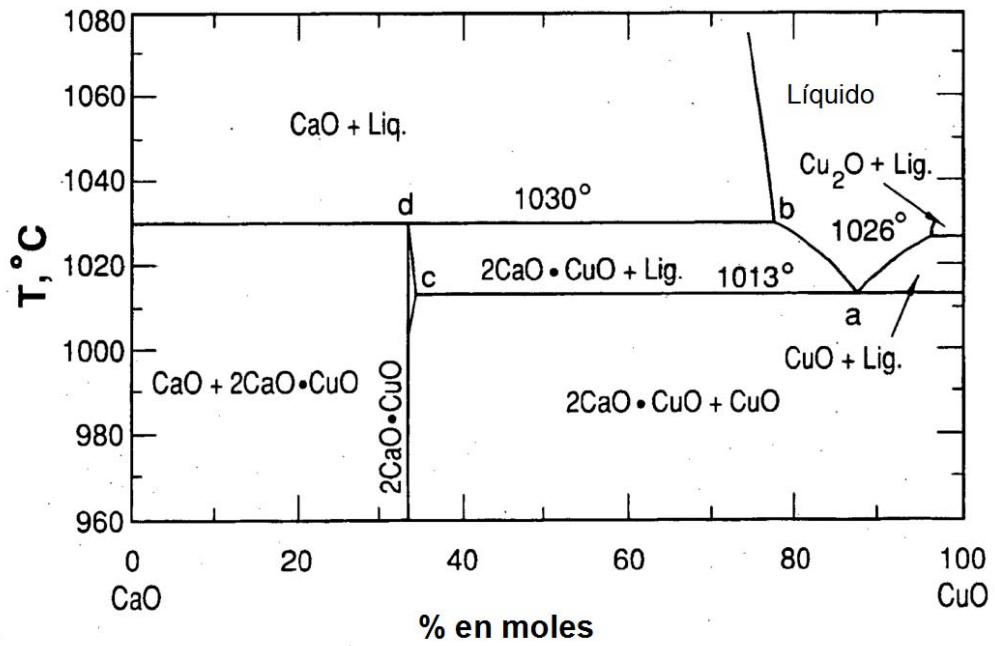


Fig. 2



Fig. 3a

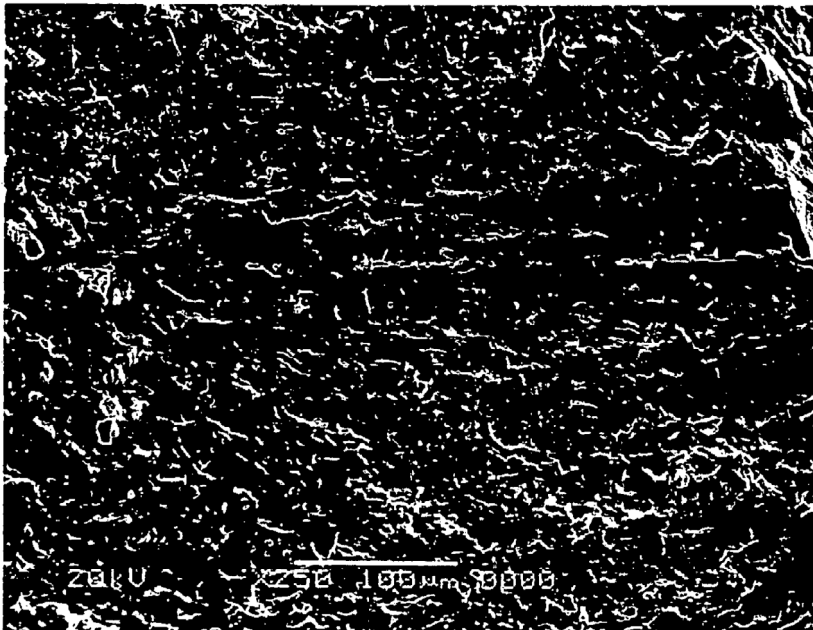


Fig. 3b

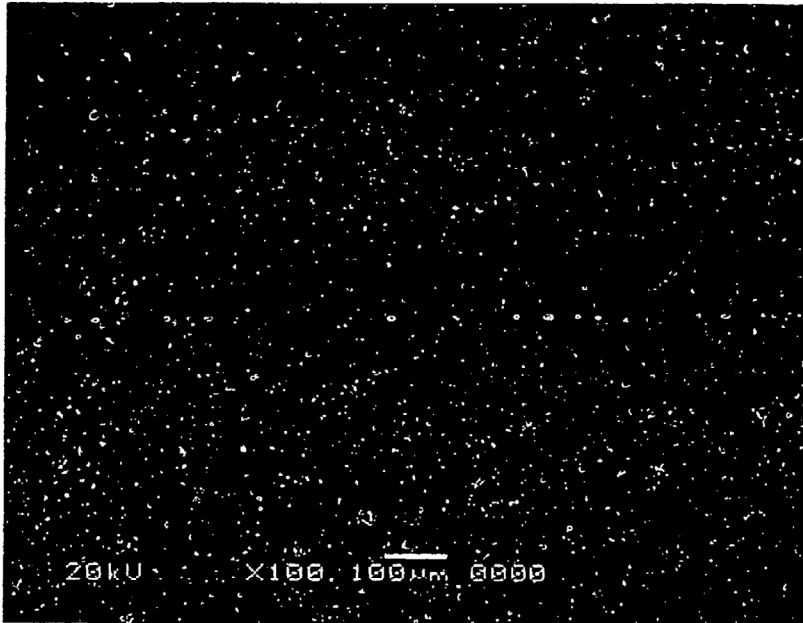


Fig. 3c

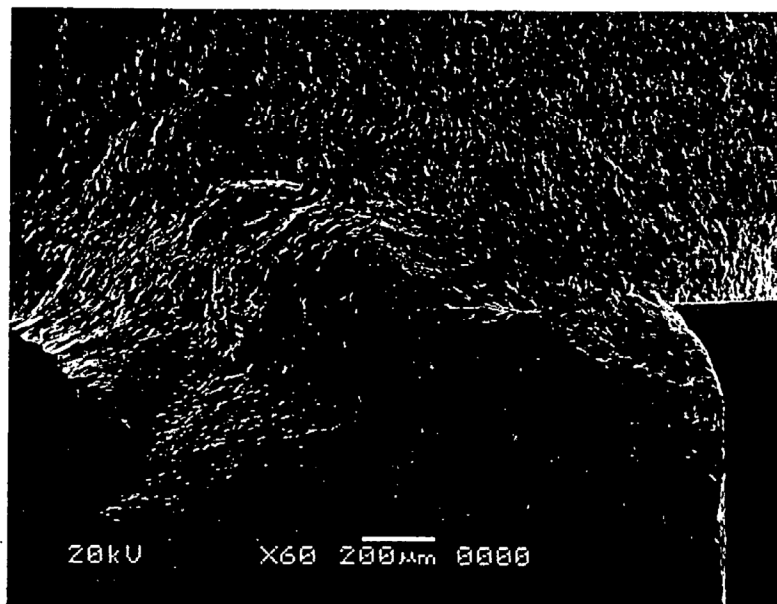


FIG. 3d