

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 565**

51 Int. Cl.:

C04B 35/56 (2006.01)

C04B 35/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2000 E 00993507 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 1268362**

54 Título: **Procedimiento para formar materiales de fase 312 y procedimiento para sinterizar los mismos**

30 Prioridad:

22.12.1999 US 469893

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

23.01.2014

73 Titular/es:

**SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY AB (50.0%)
811 81 Sandviken, SE y
DREXEL UNIVERSITY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**EL-RAGHY, TAMER;
BARSOUM, MICHEL W.;
SUNDBERG, MATS y
PETTERSSON, HANS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 439 565 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

Procedimiento para formar materiales de fase 312 y procedimiento para sinterizar los mismos

Antecedentes de la invención

5 Los metales en general son maquinados fácilmente pero no retienen su forma maquinada a altas temperaturas. Los materiales cerámicos retienen su forma a temperaturas extremadamente altas, pero son frágiles y muy difíciles de maquinar en una forma deseada. Los científicos de materiales han dirigido un gran esfuerzo a encontrar composiciones que sean maquinadas fácilmente en una forma deseada y que sean estables a temperaturas extremadamente altas.

10 Un compuesto que se sabe que mantiene su forma y figura a altas temperaturas y tienen una maquinabilidad similar a los metales es el Ti_3SiC_2 . El Ti_3SiC_2 es un tipo de compuesto conocido de forma genérica como material de fase 312. La preparación del Ti_3SiC_2 se describió tan pronto como en 1967, cuando se combinaron hidruro de titanio en polvo, silicio y grafito en una cápsula de grafito autocontenida a 2000°C durante aproximadamente 20 min, y después se enfrió rápidamente a 1200°C. El producto se extrajo para obtener una muestra de Ti_3SiC_2 , que se caracterizó en términos de su estructura cristalina. Se encontró que la estructura era hexagonal y comprendía capas de Si planas unidas entre sí por octaedros de TiC que tenían una densidad teórica de 4,51 g/cm³.

15 Se han descrito procedimientos de deposición química de vapor (CVD) para el Ti_3SiC_2 en los que se usaban $SiCl_4$, $TiCl_4$, CCl_4 e H_2 como gases fuente a temperaturas de deposición de 1573-1873 K y presión de gas total en el horno de CVD fijada a 40 kPa. Se obtuvo una placa monolítica de 40 mm por 12 mm por 0,4 mm con una velocidad de deposición de 200 micrómetros/hora.

20 Desde entonces, se han descrito otros métodos para sintetizar Ti_3SiC_2 . Por ejemplo, se ha descrito la calcinación al vacío de una mezcla compactada de polvos de titanio, carburo de titanio y silicio a temperaturas de 1300°C a 1600°C para formar Ti_3SiC_2 . Se cree que dichos procedimientos producen la vaporización y consiguiente pérdida de silicio en la atmósfera circundante. Le siguieron intentos de ajustar la carga de silicio inicial para anticipar la vaporización del silicio. Sin embargo, dichos procedimientos no han sido capaces de preparar fase de Ti_3SiC_2 puro.

25 En general se considera que la descomposición térmica del Ti_3SiC_2 se desarrolla por la siguiente reacción, descrita por Racault, C., et al., "Solid-state Synthesis and Characterization of the Ternary Phase Ti_3SiC_2 ", *J. Mat. Science*, Vol. 29, pp. 3384-92 (1994):



Por consiguiente, se cree que la temperatura es la única variable en la reacción de descomposición del Ti_3SiC_2 .

30 Los investigadores también han descrito la formación de Ti_3SiC_2 por ignición de una mezcla estequiométrica de titanio, silicio y negro de carbón que se presionaba en frío y el pelet resultante se ponía en un crisol de grafito y se calentaba de forma extremadamente rápida de 800°C a 1020-1080°C, o se ponía en forma de un polvo suelto en una navicilla revestida de grafito y la navicilla se ponía en contacto con un serpentín calefactor a 1830°C. En cualquiera de los conjuntos de condiciones, dichas mezclas se calcinaban, produciendo un aumento muy rápido de la temperatura con la formación concomitante de Ti_3SiC_2 . El producto formado por cualquiera de los métodos era poroso y contenía carburo de titanio (10-20%), en contraposición a una fase de Ti_3SiC_2 más pura.

35 Otros métodos para producir fases 312 más puras han implicado procedimientos de múltiples etapas que incluyen tratamientos posteriores con fluoruro de hidrógeno acuoso para separar el $TiSi_2$ y dejar un material que consiste en 85% de Ti_3SiC_2 y 15% de TiC, seguido de etapas de oxidación controlada a 450°C en aire durante 10 h, que convierte el TiC en TiO_2 , y disolución del TiO_2 con una mezcla de sulfato amónico y ácido sulfúrico a aproximadamente 100°C.

40 Se ha descrito un método para preparar Ti_3SiC_2 a partir de una mezcla de polvos de titanio, silicio y carbón. Se compactó una mezcla en polvo hasta pelets, opcionalmente se fundieron al arco eléctrico en una atmósfera de argón, y después se calentaron en tubos de cuarzo de los que se extrajo el aire a 900°C durante 24 h (no se formaba Ti_3SiC_2), 1400°C durante 5 h (se formaba Ti_3SiC_2 con otras fases pero los tubos de cuarzo explotaban), o 1200°C durante 100 h (se formaba Ti_3SiC_2 además de otras fases). Los procedimientos de fundido al arco eléctrico producían alguna pérdida de silicio y carbono, pero daban muestras que tenían homogeneidad superior. Era necesario el tratamiento del producto con ácido fluorhídrico, para lixiviar siliciuros de titanio, para preparar los polvos finales con más de 99% de Ti_3SiC_2 de fase pura.

45 Por lo tanto, hay un gran interés entre los científicos de materiales en preparar materiales de fase 312 esencialmente puros que comprenden Ti_3SiC_2 . Sin embargo, como se ha discutido antes, la mayor parte de los esfuerzos para maximizar el porcentaje de fase 312 producido por dichos métodos de la técnica anterior se han centrado en torno a la suposición de que el silicio se evapora en forma de Si(g). Desgraciadamente, la mayoría de los métodos de la técnica anterior para preparar materiales de fase 312 no han sido capaces de producir materiales de fase 312 sustancialmente puros en un procedimiento económico en una etapa, que no implique tratamientos posteriores que requieren tiempo y son caros e ineficaces.

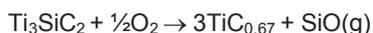
El documento DE 19749050C1 describe un procedimiento para formar un material (Ti_xSiC_y) por reacción de una mezcla de materias primas. La mezcla, conformada en una pasta en crudo, se calienta a entre 500°C y 950°C en una primera etapa de precalentamiento. El documento DE 19749050C1 enseña además que deben evitarse temperaturas más altas durante esta primera etapa con el fin de prevenir una reacción demasiado temprana de la mezcla. Durante esta etapa se logra un calentamiento uniforme del material. Después, en una segunda etapa, la mezcla se somete a un aumento de temperatura local corto (hasta 5 segundos) por encima de 950°C. Como consecuencia del mismo, la mezcla se calcina y hay una reacción y aumento violento de la temperatura en el material. Después de la reacción, hay una tercera etapa durante la que la temperatura se aumenta, preferiblemente a 1500°C, durante unos minutos con el fin de dejar que se evapore el Si en exceso del material. Una característica importante de la invención descrita en el documento DE 19749050C1 es que, ya desde el principio, se añade una cantidad mayor que la estequiométrica de Si a la mezcla.

La patente de EE.UU. nº 5.942.455 de Barsoum, et al., describe una síntesis de fases 312 en una etapa y materiales compuestos de las mismas. Barsoum, et al., enseñan un procedimiento para la formación de fases 312 en donde se preparan muestras relativamente puras por calentamiento de mezclas de polvos en atmósferas "no oxidantes", que se ilustran mediante, y por lo demás se entiende que son, gases inertes, opcionalmente bajo presión aplicada. Sin embargo, el uso de atmósferas de gases inertes a presión atmosférica solo no produce muestras muy puras de fases 312. Además, la aplicación de dichas presiones externas puede ser cara y puede hacer que la producción sea antieconómica.

Por lo tanto, se necesita en la técnica un procedimiento por el que se puedan producir materiales de fase 312 muy puros tales como Ti_3SiC_2 de una forma sencilla, en una etapa y económica.

Breve resumen de la invención

Los autores de la presente invención han encontrado que la descomposición térmica a alta temperatura del Ti_3SiC_2 se produce por una reacción química diferente de la que se creía previamente. Como se ha discutido antes, los autores de la presente invención han encontrado que la descomposición térmica a alta temperatura del Ti_3SiC_2 se produce de acuerdo con la siguiente reacción:



y por lo tanto, se han dado cuenta de la importancia de la concentración de oxígeno en la formación de subproductos no deseados tales como el $TiC_{0,67}$. Además, durante la formación inicial de materiales de fase 312, tales como el Ti_3SiC_2 , el oxígeno puede estar implicado en interacciones no deseadas con precursores y productos intermedios, dando como resultado una reducción de la pureza de los materiales de fase 312 producidos.

Por lo tanto, la presente invención se dirige a un procedimiento para formar materiales de fase 312 muy puros de una forma sencilla en una etapa, controlando la presión parcial de oxígeno durante la formación de los materiales de fase 312.

La presente invención incluye un procedimiento para formar un material que comprende una fase de $M_3X_1Z_2$ en donde M es al menos un metal de transición, X es al menos uno de Al, Ge y Si, y Z es al menos uno de B, C y N, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de: (a) proporcionar una mezcla de (i) al menos una especie de metal de transición, (ii) al menos una especie metálica seleccionada del grupo que consiste en especies de aluminio, especies de germanio y especies de silicio, y (iii) al menos una especie no metálica seleccionada del grupo que consiste en especies de boro, especies de carbono y especies de nitrógeno; y (b) calentar dicha mezcla a una temperatura de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 1800°C, en una atmósfera dentro de una zona de calentamiento sustancialmente cerrada, durante un tiempo suficiente para formar dicha fase de $M_3X_1Z_2$; en donde la atmósfera tiene una presión parcial de O_2 no mayor de aproximadamente 1×10^{-6} atm.

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento para formar un material que comprende una fase de $M_3X_1Z_2$ se puede llevar a cabo calentando dicha mezcla en la etapa (b) a presión sustancialmente atmosférica, o con vacío aplicado, en donde la atmósfera preferiblemente tiene una presión parcial de O_2 no mayor de aproximadamente 1×10^{-8} atm, y a una velocidad no mayor de aproximadamente 25°C/min.

La presente invención también incluye un procedimiento para la formación de una pieza de trabajo de fase de $M_3X_1Z_2$ sustancialmente monofásica, densa, según la reivindicación 17. Preferiblemente, la preforma de polvo de fase de $M_3X_1Z_2$ muy pura comprende un polvo de fase de $M_3X_1Z_2$ preparado de acuerdo con la invención. Además, la preforma de polvo de fase de $M_3X_1Z_2$ muy pura se prepara preferiblemente mediante prensado en frío de un polvo, o por combinación de un polvo con un aglutinante seguido de extrusión, antes de la etapa de sinterización.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención, se calienta una mezcla a una alta temperatura en una atmósfera que tiene una presión parcial de O_2 mínima durante un tiempo suficiente para permitir que los componentes de la mezcla reaccionen entre sí para formar un material de fase 312 sustancialmente puro. Como se usa en la presente memoria, la expresión "fase 312" abarca compuestos ternarios y disoluciones sólidas, ambos de fórmula $M_3X_1Z_2$,

donde M es uno o más metales de transición, X es uno o más cometales (que no son metales de transición) tales como Al, Ge y Si, y Z es uno o más no metales tales como B, C y N. La designación "312" se toma de la relación molar de M:X:Z en la fase. Por conveniencia, los elementos indicados por "M" se denominarán metales de transición, los elementos indicados por "X" se denominarán cometales (aunque también se pueden denominar semimetales, o más sencillamente como "metales"), y los elementos indicados como "Z" se denominarán no metales.

En general, un compuesto ternario consiste esencialmente en tres elementos en una matriz de repetición regular. Los compuestos ternarios preparados por el procedimiento de la invención se forman a partir de un único metal de transición (M), un único cometal (X) y un único no metal (Z). La estequiometría de los compuestos ternarios preparados por la invención es tal que la relación atómica de M:X:Z se centra sustancialmente alrededor de 3:1:2. Las fases 312 preferidas preparadas por la invención incluyen Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 y Ti_3GeC_2 .

A diferencia de los compuestos ternarios, las disoluciones sólidas preparadas por los procedimientos de la invención se forman a partir de al menos cuatro y posiblemente muchos más elementos, donde cada uno de los elementos es un metal de transición, un cometal o un no metal, como se han definido antes. Por lo tanto, M en una disolución sólida puede ser uno o más metales de transición, mientras que X puede ser uno o más de silicio (Si), aluminio (Al), o germanio (Ge), y Z puede ser uno o más de boro (B), carbono (C) y nitrógeno (N). Sin embargo, la relación molar del total de los metales de transición (M) al total de los cometales (X) al total de los no metales (Z), es decir, M:X:Z, en una disolución sólida preparada por un procedimiento de la invención, se centra sustancialmente alrededor de 3:1:2.

Por lo tanto, las disoluciones sólidas preparadas por la invención son esencialmente fases 312 en donde parte del metal de transición se sustituye por uno o más metales de transición diferentes, y/o parte del cometal se sustituye por uno o más cometales diferentes, y/o parte del no metal se sustituye por uno o más no metales diferentes. Las disoluciones sólidas preferidas incluyen $(Ti,Zr)_3SiC_2$, $(Ti,Hf)_3SiC_2$, $(Ti,Hf)_3(Si,Ge)C_2$, $(Ti,Zr)_3(Si,Ge)(C,N)_2$, $(Ti,V)_3SiC_2$, $(Ti,V)_3Si(C,N)_2$, $Ti_3(Si,Al)C_2$, $(Ti,V)_3(Si,Ge)(C,N)_2$, $(Ti,V,Hf)_3(Si,Ge)(C,N)_2$, $(Ti,V,Hf)_3(Si,Ge,Al)(C,N)_2$.

Los compuestos ternarios 312 preparados por los procedimientos de la invención y las disoluciones sólidas preparadas por los procedimientos de la invención se denominarán de forma colectiva en la presente memoria fases 312. Las fases 312 preparadas por los procedimientos de la invención son preferiblemente monofásicas y policristalinas. En este caso, el término "policristalino" significa que cuando se mira con microscopio, se pueden ver granos diferenciados, en donde cada grano diferenciado está formado por un monocristal del compuesto ternario o disolución sólida. Los granos se pueden diferenciar uno de otro por tener direccionalidad de la estructura cristalina única. El término "monofásico" es bien conocido en la técnica, y simplemente significa que está presente predominantemente una fase en la microestructura final.

La síntesis de fases 312 de acuerdo con un procedimiento preferido de la invención requiere la preparación de una mezcla de polvos que tiene la misma constitución atómica que la fase 312 deseada. De acuerdo con este procedimiento de la invención, todos o esencialmente todos los átomos presentes en la mezcla de polvos también estarán presentes en el producto de fase 312 o material compuesto del mismo, y esencialmente todos los átomos presentes en el producto de fase 312 o material compuesto también habrán estado presentes en la mezcla de polvos. Por lo tanto, se prefiere preparar la mezcla de polvos de modo que tenga la misma relación atómica que se desea que esté presente en el producto de fase 312.

La mezcla de polvos usada en los procedimientos de la invención comprende (i) especie de metal de transición, (ii) especie cometal tal como especie de silicio, especie de aluminio y/o especie de germanio, y (iii) especie no metálica tal como especie de boro, especie de carbono y/o especie de nitrógeno. El término "especie" se refiere simplemente a una sustancia química que contiene el elemento indicado, donde sustancia química incluye moléculas, sales, compuestos, complejos, polímeros, etc.

Una especie de metal de transición es una sustancia química que incluye al menos un metal de transición. Los ejemplos de metales de transición son los del grupo 3 (Sc, Y, La y Ac), grupo 4 (Ti, Zr y Hf), grupo 5 (V, Nb, Ta) y grupo 6 (Cr, Mo y W) de la tabla periódica de los elementos (denominaciones actuales de la IUPAC). Otros metales de transición de ejemplo son los metales de transición de la primera fila, es decir, Mn, Fe, Co, Ni y Zn.

La especie de metal de transición puede ser el metal de transición por sí mismo, p. ej., metal titanio de más de 99% de pureza, o puede ser un compuesto, complejo, molécula, sal etc. del metal de transición, tal como un hidruro de metal de transición (p. ej., hidruro de titanio), boruro de metal de transición (p. ej., boruro de titanio), carburo de metal de transición (p. ej., carburo de titanio), siliciuro de metal de transición (p. ej., siliciuro de titanio), o un nitruro de metal de transición (p. ej., nitruro de titanio).

Se puede usar cualquier especie de metal de transición en la preparación de la mezcla de polvos de acuerdo con la invención. Sin embargo, puesto que sustancialmente todos los átomos presentes en la mezcla de partida de polvos también están presentes en la composición del producto final, la especie de metal de transición preferiblemente contiene solo los elementos que se desea que estén presentes en la composición del producto final. Los hidruros de metal de transición son una excepción a esta regla general, y de hecho el metal de transición como tal y el hidruro de metal de transición son las especies de metal de transición preferidas de acuerdo con la invención.

5 Algunos metales de transición son difíciles de preparar en forma de polvo, y se conoce en la técnica el hacer reaccionar el metal de transición como tal con hidrógeno, para formar hidruro de metal de transición que es sustancialmente más frágil que el metal de transición como tal. Después el hidruro de metal de transición se pulveriza y se puede usar en el procedimiento de la invención, o se puede volver a convertir en metal de transición como tal por eliminación del hidruro antes de usarlo en el procedimiento de la invención.

10 El titanio es un metal de transición preferido para una especie de metal de transición. En la preparación de productos por el procedimiento de la invención, el metal titanio como tal, incluyendo titanio procedente de eliminación de hidruro así como hidruro de titanio, son especies de metal de transición preferidas. Por lo tanto, M preferiblemente es Ti en las fases 312 y materiales compuestos de las mismas preparados de acuerdo con la invención. Cuando se preparan disoluciones sólidas de fase 312 de acuerdo con la invención, M preferiblemente es predominantemente titanio, más preferiblemente M es al menos aproximadamente 80% del componente de metal de transición de la disolución sólida de fase 312, e incluso más preferiblemente es al menos aproximadamente 95% del componente de metal de transición de la disolución sólida de fase 312.

15 Una especie cometálica de la invención es cualquier sustancia química, p. ej., un compuesto, complejo, molécula o sal que contiene un átomo de silicio, aluminio o germanio. Igualmente, una especie de silicio, aluminio y/o germanio es cualquier sustancia química que contiene al menos un átomo de silicio, aluminio o germanio, respectivamente. Por lo tanto, una especie cometálica puede ser un cometal como tal (p. ej., metal silicio), carburo de cometal (p. ej., carburo de silicio), nitruro de cometal (p. ej., nitruro de silicio) o una especie cometálica/metal de transición bimetálica (p. ej., siliciuro de titanio).

20 Las especies de aluminio preferidas son metal aluminio (metal aluminio como tal), nitruro de aluminio y carburo de aluminio.

Las especies de germanio preferidas son metal germanio (metal germanio como tal) y nitruro de germanio.

25 Las especies de silicio preferidas son metal silicio, incluyendo polvo de silicio, carburo de silicio, nitruro de silicio y siliciuros de metal de transición tales como siliciuro de titanio. El polvo de silicio y el carburo de silicio son especies de silicio preferidas, donde el carburo de silicio también puede servir como una especie no metálica (carbono) en la mezcla, como se discute a continuación.

30 Un tercer componente de la mezcla de la invención es una especie no metálica, que es cualquier complejo, compuesto, molécula, sal, etc., que contiene al menos un átomo no metálico tal como carbono, boro y nitrógeno. Las especies no metálicas preferidas contienen boro (indicadas en la presente memoria como especie de boro), carbono (indicadas en la presente memoria como especie de carbono) y/o nitrógeno (indicadas en la presente memoria como especie de nitrógeno).

35 Las especies de carbono son una especie no metálica preferida, donde la especie de carbono preferida contiene sustancialmente exclusivamente átomos de carbono, tal como grafito, negro de carbón, carbón y coque. Sin embargo, también se pueden usar las especies de carbono que contienen átomos además de carbono, tales como carburos de metal de transición (p. ej., carburo de titanio) y carburos de no metal de transición (es decir, cometal) (p. ej., carburo de silicio) como la especie de carbono.

Las especies de boro que son especies no metálicas adecuadas para la invención incluyen boro, silicio-boro y boruro de metal de transición.

40 Las especies de nitrógeno que son especies no metálicas adecuadas para la invención incluyen nitruro de silicio y nitruro de metal de transición (p. ej., nitruro de titanio).

45 Como se ve en las ilustraciones anteriores, una especie específica de metal de transición, cometal o no metal puede ser metal elemental, es decir, formado solo de metal de transición, cometal o no metal, respectivamente. Además, una especie específica de metal de transición, cometal o no metal puede ser binaria, es decir, formada por dos elementos, p. ej., SiC, aunque no necesariamente en cantidades equimolares, p. ej., como en Al₄C₃. Aunque no es típicamente el caso, la especie específica de metal de transición, cometal o no metal puede ser ternaria, cuaternaria o incluso una forma de orden superior.

50 El procedimiento de la invención para formar un material que comprende una fase de M₃X₁Z₂ es distinto de simplemente presionar en caliente para densificar una mezcla de polvos, en cuanto que se produce una reacción entre los componentes de la mezcla de modo que se forman fases 312. Por lo tanto, la mezcla de polvos preferiblemente no contiene ninguna de las fases 312 que se van a formar por el procedimiento de la invención. Sin embargo, la presencia de la fase 312 en la mezcla de polvos no es perjudicial para el procedimiento de la invención, y por lo tanto, la mezcla de polvos puede contener fases 312. Sin embargo, la mezcla inicial de polvos preferiblemente contiene como máximo aproximadamente 80% en peso de la fase 312 que se forma por el procedimiento, y más preferiblemente contiene como máximo aproximadamente 50% en peso de la fase 312 que se forma por el procedimiento.

55 La mezcla de polvos usada como material de partida en el procedimiento de la invención se forma a partir de

especies de metal de transición, especies cometálicas y especies no metálicas. Por lo tanto, cada una de las especies de metal de transición, especies cometálicas y especies no metálicas está preferiblemente en forma de polvo antes de mezclarlas entre sí para formar una mezcla de polvos. Un determinado polvo en la mezcla de polvos puede servir en más de una capacidad, es decir, puede funcionar como más de uno de una especie de metal de transición, especie cometálica o especie no metálica. Por ejemplo, el carburo de silicio puede estar presente en la mezcla de polvos y servir tanto como una especie cometálica y como una especie no metálica.

Los polvos individuales usados para preparar la mezcla de polvos típicamente tienen diámetros de partículas medios (d_m) de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 200 micrómetros. Preferiblemente, la especie de metal de transición tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 μm , la especie cometálica tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 80 μm , y la especie no metálica tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 μm . Otra forma de caracterizar el tamaño del polvo es especificar el tamaño de malla a través del cual pasarán. Por este convenio, los polvos usados en la invención tienen preferiblemente un tamaño de malla menor de aproximadamente 100 y más preferiblemente tienen un tamaño de malla menor de aproximadamente 325. La denominación malla -325 indica que el polvo pasará por un tamiz de malla 325.

Para preparar fases 312 sustancialmente puras por el procedimiento de la invención, se prepara una mezcla de polvos que contiene especie de metal de transición, especie cometálica y especie no metálica, de modo que la relación molar de M:X:Z en la mezcla de polvos está sustancialmente centrada alrededor de 3:1:2. La cantidad exacta en la que puede variar la relación molar de M:X:Z de 3:1:2 y formar todavía fase 312 sustancialmente pura depende de la identidad de la fase 312 que se está preparando. Por lo tanto, la referencia a un diagrama de fases que incluye la fase 312 de interés pondrá de manifiesto los límites estequiométricos de la fase 312, y por lo tanto los límites estequiométricos dentro de los que debe permanecer la mezcla de polvos si se va a formar exclusivamente fase 312. Como estimación aproximada, la relación molar de M:X:Z debería estar dentro de aproximadamente el 20% de la relación 3:2:1, es decir, aproximadamente 3,6-2,4:1,2-0,8:1,4-0,6 para formar exclusivamente la fase 312. Como se usa en la presente memoria, la frase "fase 312 sustancialmente pura" se refiere a un material que es predominantemente una muestra de monofase 312. Los materiales predominantemente de monofase 312 son aquellas muestras que tienen un contenido de fase 312 de aproximadamente 95% en volumen o más. Preferiblemente, el contenido de fase 312 de un material 312 predominantemente monofásico es 96% en volumen o más. Más preferiblemente, el contenido de fase 312 de un material 312 predominantemente monofásico es 97% en volumen o más. Incluso más preferiblemente, el contenido de fase 312 es 99% en volumen o más. Lo más preferiblemente, el contenido de fase 312 es 99% en volumen o más, y de forma ideal es 99,9% en volumen o más.

Para preparar la mezcla de polvos, se combinan todos los polvos individuales de la especie de metal de transición, especie cometálica y especie no metálica y después se mezclan bien para proporcionar una mezcla homogénea. Las máquinas que pueden mezclar polvos hasta homogeneidad son bien conocidas en la técnica, y se usan de forma adecuada en la presente invención. Dos de dichas máquinas son un molino de bolas y una mezcladora en V. Aunque la máquina mezcladora no es crítica, se prefiere un molino de bolas para proporcionar un grado mayor de homogeneidad. Un tiempo de mezclamiento de aproximadamente 2 horas en un molino de bolas proporcionará típicamente una mezcla homogénea de polvos adecuada para usar en el procedimiento de la invención.

Como una etapa opcional, la mezcla de polvos se puede compactar para formar lo que se conoce en la técnica como un "material compacto" o una "pasta en crudo". Los métodos para formar los materiales compactos y las pastas en crudo a partir de polvos son bien conocidos en la técnica, y se puede usar cualquiera de dichos métodos en el procedimiento de la invención. Las pastas en crudo para usar en el procedimiento de la invención se pueden formar por prensado en frío, es decir, no se aplica calor mientras la mezcla de polvos se pone bajo presión. Opcionalmente puede estar presente un aglutinante en la mezcla de polvos cuando se forma una pasta en crudo, donde el aglutinante proporciona cierta cohesión a los polvos para formar la pasta en crudo. Los aglutinantes adecuados son bien conocidos en la técnica, e incluyen, por ejemplo, metilcelulosa (MC), hidroxietilcelulosa (HEC), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(alcohol vinílico) (PVA), almidón, etc. La cantidad de aglutinante añadida no es crítica, pero preferiblemente es aproximadamente 1-10% en peso basado en el polvo seco.

Cuando se forma un polvo de fase 312 de acuerdo con la presente invención, se prefiere empezar con polvos no compactados. Por conveniencia, la siguiente descripción se referirá al uso de polvos no compactados, sin embargo se pueden usar de forma similar las pastas en crudo (compactadas) formadas a partir de los polvos en el siguiente procedimiento.

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento para formar un material que comprende una fase 312 incluye calentar la mezcla de polvos a una temperatura de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 1800°C, más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 1100°C a aproximadamente 1650°C, y lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 1300°C a aproximadamente 1550°C. La mezcla preferiblemente se calienta de una forma controlada para evitar el calentamiento rápido. Es importante que la mezcla no se caliente a una velocidad demasiado rápida, ya que dicho calentamiento rápido puede producir ignición de la mezcla. La mezcla se calienta a una velocidad máxima de aproximadamente 25°C/min. Aunque velocidades de calentamiento tan bajas como 1°C/min o menores son aceptables, factores económicos y restricciones de tiempo sugieren velocidades de calentamiento más rápidas. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención se prefiere

calentar la mezcla a una velocidad de aproximadamente 2°C/min a aproximadamente 15°C/min, y lo más preferiblemente de aproximadamente 3°C/min a aproximadamente 10°C/min. El criterio de calentamiento más importante es la velocidad máxima a la que se calienta la mezcla. Son aceptables velocidades de calentamiento mínimas, siempre que la velocidad de calentamiento no supere significativamente aproximadamente 25°C/min.

- 5 La mezcla se calienta en una zona de calentamiento sustancialmente cerrada. Como se usa en la presente memoria, "sustancialmente cerrada" se refiere a una zona para el calentamiento que no se deja abierta a la atmósfera expresamente. Por ejemplo, las cámaras de calentamiento en general no cierran de forma completamente hermética y a menudo contienen pequeñas fugas sin importancia. De acuerdo con la presente invención, se prefiere usar una zona de calentamiento que esté cerrada a la atmósfera ambiente, pero no es absolutamente necesario el cierre hermético. Las zonas de calentamiento para usar de acuerdo con la presente invención, en general contienen al menos una entrada de gas y al menos una salida de gas para permitir el flujo de gas continuo.

- 10 Las zonas de calentamiento para usar de acuerdo con la presente invención pueden ser de cualquier tipo, tal como, por ejemplo, un horno de tubo, un horno continuo o un horno en caja. Además, aunque es ventajoso realizar la presente invención a presión sustancialmente atmosférica, por razones económicas también se puede usar un horno de vacío. El uso de un horno de vacío en el procedimiento de la presente invención puede tener un efecto beneficioso de reducción de la cantidad de gas en contacto con los reaccionantes, y por lo tanto, de reducción de la cantidad de oxígeno que es necesario eliminar para obtener la presión parcial de O₂ deseada. Sin embargo, en la práctica, los hornos de vacío a menudo no están cerrados perfectamente herméticos. En el caso de un horno de vacío que tenga fugas, la eliminación de gases por aplicación de un vacío puede no ser suficiente para reducir la presión parcial de oxígeno a un nivel de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, y por lo tanto, pueden ser necesarias medidas de reducción de oxígeno adicionales para lograr una atmósfera dentro de la zona de calentamiento que tenga una presión parcial de O₂ no mayor de aproximadamente 1×10^{-8} atm.

- 15 Un horno de tubo que se puede usar en la presente invención puede ser de cualquier longitud para acomodar la mezcla y puede tener entrada(s) y salida(s) de gas en diferentes ubicaciones, por ejemplo, en extremos opuestos del horno. El tamaño y la forma particulares de la zona de calentamiento y la ubicación de la(s) entrada(s) y salida(s) de gas no son críticos. Sin embargo, la zona de calentamiento debe poder aguantar altas temperaturas de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. Dichos materiales incluyen, pero sin limitar, alúmina, grafito, hornos revestidos de ladrillos refractarios, hornos de metal enfriado con agua y otros. El tipo de material del horno no es crítico excepto con respecto al calor. Los materiales del horno preferiblemente deben poder aguantar temperaturas de aproximadamente 1800°C durante aproximadamente 4 h o más.

- 20 La(s) entrada(s) y salida(s) de gas pueden ser de cualquier forma y tamaño. El tipo particular de entrada/salida no es crítico. Se prefiere que al menos una entrada pueda aceptar una conducción de alimentación de gas por medios convencionales tales como ajuste por presión, rosca, abrazadera o sellante adhesivo, etc. Además, la(s) entrada(s) y salida(s) de gas deben ser tan pequeñas como sea posible para evitar el exceso de exposición a la atmósfera ambiente.

- 25 En una realización preferida de la presente invención, el procedimiento para formar un material que comprende una fase 312 preferiblemente incluye calentar la mezcla a presión sustancialmente atmosférica. Como se usa en la presente memoria, "presión sustancialmente atmosférica" se refiere a cualquier presión a o cerca de la presión atmosférica normal a nivel del mar (PTN). Debe entenderse que desviaciones de 1 atm están incluidas en la definición de presión sustancialmente atmosférica, y que solo están excluidos de esta expresión aumentos de presión aplicados externamente y vacíos aplicados externamente. La presión sustancialmente atmosférica se puede lograr suministrando un gas por una entrada en la zona de calentamiento y salida de la zona de calentamiento por una salida durante la reacción de los componentes de la mezcla, y por lo tanto, la presión dentro de la zona de calentamiento puede fluctuar, pero debe permanecer a presión sustancialmente atmosférica como se define en la presente memoria.

- 30 El gas suministrado a la zona de calentamiento puede ser uno cualquiera o más gases incluyendo, pero sin limitar, hidrógeno, helio y gases nobles (inerte), que no reaccionan con los componentes de la mezcla. Los gases que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, argón, helio y mezclas de gases reguladas. Los gases que son reactivos con la mezcla de componentes deben evitarse. Por ejemplo, aunque se considera que en general el nitrógeno es un gas no reactivo, puede reaccionar con el titanio a temperaturas altas para producir nitruro de titanio (TiN), lo cual no se desea.

- 35 Los gases que se pueden usar en la presente invención (p. ej., argón, etc.) se pueden obtener en el comercio. Los gases "puros" obtenidos en el comercio a menudo contienen de 50 a 100 ppm o más de impurezas de oxígeno, lo que corresponde a una presión parcial de O₂ de 5×10^{-5} atm a 10^{-4} atm o más. Una característica esencial de la presente invención es que la atmósfera dentro de la zona de calentamiento tiene una presión parcial de O₂ de 10^{-6} atm o menos. Los autores de la invención han encontrado que limitando la cantidad de oxígeno presente en el gas a una presión parcial de aproximadamente 10^{-6} o menos, preferiblemente aproximadamente 10^{-8} atm o menos, más preferiblemente aproximadamente 10^{-12} atm o menos, incluso más preferiblemente aproximadamente 10^{-20} atm o menos, y lo más preferiblemente aproximadamente 10^{-25} atm o menos, se puede obtener un material de fase 312 predominantemente monofásico.

La presión parcial de O₂ del gas suministrado a la zona de calentamiento se puede disminuir al nivel reducido en cualquier momento antes del contacto con la mezcla. Por lo tanto, la presión parcial de O₂ del gas se puede reducir antes del paso por la entrada de gas a la zona de calentamiento, o después de la entrada en la cámara de calentamiento, pero antes del contacto con la mezcla. Además, se puede usar directamente un gas producido por métodos con los que se obtiene una mayor pureza con respecto a los niveles de oxígeno, siempre que la presión parcial de O₂ del gas sea de aproximadamente 10⁻⁶ atm o menos.

Cuando se usan gases suministrados que tienen niveles de impurezas de oxígeno mayores para la presente invención, debe reducirse el nivel de oxígeno. Las impurezas de oxígeno presentes en los gases que se van a usar se pueden eliminar de cualquier forma eficaz para disminuir la presión parcial de O₂ al nivel requerido.

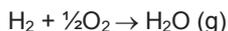
Una realización preferida de la presente invención incluye el uso de un captador de oxígeno para reducir la presión parcial de O₂ de la atmósfera dentro de la zona de calentamiento. Los captadores de oxígeno incluyen cualquier sustancia que reaccionará con el oxígeno de una forma no combustible (p. ej., un metal) y unirán el oxígeno con el material, eliminando así el oxígeno del gas que rodea al captador. Preferiblemente, con el fin de eliminar de forma eficaz el oxígeno, un captador debe calentarse. Normalmente se mantienen temperaturas de al menos aproximadamente 400°C para que un captador elimine de forma adecuada impurezas de oxígeno. Preferiblemente, la temperatura de un captador eficaz de acuerdo con la presente invención puede ser de aproximadamente 400°C a aproximadamente 1000°C, más preferiblemente de aproximadamente 600°C a aproximadamente 1000°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 800°C a aproximadamente 1000°C. El tipo particular de metal que se usa como un captador no es crítico, siempre que el metal tenga una afinidad alta por el oxígeno y no forme una capa de óxido protectora por oxidación (p. ej., aluminio). Los metales captadores preferidos incluyen titanio, circonio y hafnio. El polvo de titanio es el más preferido. Preferiblemente, el metal que comprende el captador debe tener una superficie específica tan grande como sea posible, para proporcionar una zona de contacto grande para la captación, tal como, por ejemplo, un lecho de polvo suelto. Sin embargo, se pueden usar bloques de metal sólido, espirales y otras formas, siempre que se calienten de forma adecuada a una temperatura eficaz.

La temperatura de un polvo metálico captador preferiblemente se mantiene por debajo de una temperatura a la que el metal puede fundir o sinterizar. La fusión o sinterización tendrá un efecto adverso en la capacidad de captación del polvo metálico. Por lo tanto, el captador se mantiene preferiblemente a una temperatura elevada que es inferior a la usada en la etapa de calentamiento de la reacción de la invención.

Se puede colocar un captador de oxígeno dentro de la zona de calentamiento, fuera de la zona de calentamiento (p. ej., en un horno en línea separado), o en ambas localizaciones. Por lo tanto, se puede usar más de un captador de oxígeno en un procedimiento de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, un captador de oxígeno podría estar ubicado en la zona de calentamiento cerca de la o las entradas y también podría colocarse un captador de oxígeno a lo largo de la corriente del gas suministrado a la o las entradas de gas. También se podría colocar un captador de oxígeno en o cerca de la salida de la zona de calentamiento para prevenir la contaminación de O₂ de la zona de salida. Preferiblemente, se coloca un captador inmediatamente antes de la mezcla de polvos para así reducir la presión parcial de O₂ justo antes del contacto del gas con la mezcla.

La cantidad de polvo metálico usada como un captador puede variar mucho. El captador es desechable y finalmente puede ser necesario sustituirlo después de que se haya agotado su capacidad de absorción de oxígeno. Por lo tanto, cuanto más material se use en un captador, menos a menudo debe sustituirse.

Otra realización preferida de la presente invención incluye el uso de una mezcla de gas regulada para reducir la presión parcial de O₂ de la atmósfera dentro de la zona de calentamiento. Una mezcla de gases regulada es una combinación de gases, de la que un primer gas es reactivo con el oxígeno, y de la que un segundo gas es el producto del primer gas y el oxígeno. Una mezcla de dicho primer gas y dicho segundo gas se introduce en la zona de calentamiento en una proporción tal que se favorezca la reacción del primer gas y cualquier oxígeno presente para formar el segundo gas, eliminando así el oxígeno libre de la atmósfera dentro de la zona de calentamiento. Algunos ejemplos de gases que se pueden usar en mezclas de gases reguladas de acuerdo con la presente invención incluyen, pero sin limitar, Ar, H₂, H₂O, CO, CO₂ y CH₄, en donde las mezclas preferidas comprenden H₂/H₂O y CO/CO₂. Por lo tanto, por ejemplo, el hidrógeno y agua (vapor) introducidos en la zona de calentamiento en una proporción que favorece la producción de agua, llevará a cabo la reacción del hidrógeno con cualquier oxígeno presente para formar agua de acuerdo con la siguiente ecuación:



La proporción o relación de los gases en una mezcla de gases regulada para introducir en una zona de calentamiento de acuerdo con la presente invención puede variar dependiendo de la presión parcial de oxígeno deseada en la zona de calentamiento. Dicha proporción o relación se puede determinar de acuerdo con principios conocidos relacionados con las presiones parciales de los reaccionantes en el equilibrio de una fase gaseosa, en donde el cociente de equilibrio para una reacción dada está relacionada logarítmicamente con el valor de energía libre asociado con la reacción a una temperatura particular. Por ejemplo, el cociente de equilibrio para la reacción genérica:



se expresa como

$$[C]^c/[A]^a[O_2]^b$$

5 en donde los valores de concentración del producto y reaccionantes están en términos de presiones parciales. Por lo tanto, basándose en el valor de energía libre asociado con una reacción y la relación de producto(s) a reaccionante(s), se puede mantener una presión parcial de oxígeno.

Las mezclas de gases reguladas se pueden introducir directamente en la zona de calentamiento o en una conducción de alimentación de gas. Además, las mezclas de gases reguladas se pueden usar en combinación con captadores de oxígeno para eliminar el oxígeno libre en la zona de calentamiento.

10 En otra realización de la presente invención, el procedimiento para formar un material que comprende una fase 312 preferiblemente incluye calentar la mezcla bajo un vacío aplicado. Como se usa en la presente memoria, "un vacío aplicado" se puede referir a una evacuación parcial de la zona de calentamiento o evacuación completa de la zona de calentamiento. Si se puede conseguir la evacuación completa de una zona de calentamiento cerrada de forma perfectamente hermética, no es necesaria la reducción adicional de oxígeno, ya que no hay O₂ presente en un vacío
15 completo. Por lo tanto, un método alternativo de calentamiento de una mezcla de acuerdo con la presente invención en donde la atmósfera dentro de la zona de calentamiento tiene una presión parcial de O₂ de aproximadamente 1×10^{-8} atm o menos, es por la evacuación de los gases en la zona de calentamiento en la medida en que se logre el requisito de presión parcial de O₂.

20 En la determinación de la presión parcial de O₂ de la atmósfera dentro de la zona de calentamiento en cualquier momento antes, durante o después de la reacción de los componentes de la mezcla, así como la presión parcial de O₂ en, o cerca de la(s) entrada(s)/salida(s) de gas, se puede usar un detector de oxígeno. El tipo particular de detector de oxígeno usado no es crítico. Un ejemplo de un detector de oxígeno para usar en la medición de la presión parcial de O₂ es un detector de estado sólido basada en circonia en donde la presión parcial de oxígeno se mide como un voltaje y el voltaje está relacionado con la presión parcial de oxígeno por una derivación de la ecuación de Nernst. Dichos detectores están disponibles en el comercio, por ejemplo en Ceramtec in Salt Lake
25 City, Utah. La medición se puede llevar a cabo poniendo la parte de detector del dispositivo en contacto con la atmósfera que se va a medir.

30 Un procedimiento para formar una pieza de trabajo de fase de M₃X₁Z₂, sustancialmente monofásica, densa, de acuerdo con la presente invención incluye proporcionar una preforma de polvo de fase de M₃X₁Z₂ muy pura y sinterizar dicha preforma a una temperatura de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 1800°C, en una atmósfera en una zona de calentamiento sustancialmente cerrada, durante un tiempo suficiente para formar una pieza de trabajo de fase de M₃X₁Z₂, sustancialmente monofásica, densa; en donde la atmósfera tiene una presión parcial de O₂ no mayor de aproximadamente 1×10^{-6} atm.

35 Las preformas de polvo para usar en el procedimiento de formación de piezas de trabajo de fase de M₃X₁Z₂, sustancialmente monofásicas, densas, comprenden preferiblemente un polvo de fase de M₃X₁Z₂ preparado de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, se pueden sinterizar otros polvos de fase 312, de acuerdo con la presente invención.

40 La preforma de polvo preferiblemente también se prensa en frío en un material compacto o "pasta en crudo", o se combina con un aglutinante y se extruye en objetos, antes de sinterizar. Los métodos de prensado en frío y los aglutinantes que se pueden usar son similares a los discutidos antes, y son bien conocidos en la materia.

45 La sinterización se lleva a cabo poniendo la preforma de polvo en una zona de calentamiento, como se ha discutido antes, y la atmósfera en la misma tiene una presión parcial de O₂ no mayor que aproximadamente 1×10^{-6} atm. La presión parcial de O₂ se logra mediante el uso de captadores y/o mezclas de gases reguladas, como se ha descrito antes. Además, este aspecto de la invención de los autores se puede poner en práctica a presión sustancialmente atmosférica, o con un vacío aplicado en donde la atmósfera dentro de la zona de calentamiento preferiblemente tiene una presión parcial de O₂ de aproximadamente 10^{-8} atm o menos. Los autores de la invención han encontrado que limitando la cantidad de oxígeno presente la atmósfera durante la sinterización a una presión parcial de aproximadamente 10^{-6} o menos, más preferiblemente aproximadamente 10^{-12} atm o menos, incluso más preferiblemente aproximadamente 10^{-20} atm o menos, y lo más preferiblemente aproximadamente 10^{-25} atm o
50 menos, se puede obtener una pieza de trabajo de fase de M₃X₁Z₂, sustancialmente monofásica, densa.

La sinterización de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 1800°C, más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 1100°C a aproximadamente 1650°C, y lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 1300°C a aproximadamente 1550°C. Además, preferiblemente se usan velocidades de calentamiento como se han discutido antes, para evitar el calentamiento rápido.

La presente invención ahora se ilustrará con los siguientes ejemplos específicos no limitantes.

Ejemplo 1

Se mezclaron polvos de Ti, SiC y grafito para dar la estequiometría Ti_3SiC_2 . La mezcla se puso en un horno de tubo con un flujo de argón de 2,5 l/min. El lecho de polvo tenía 2,54 cm (1 in) de ancho, 1,27 cm (0,5 in) de grosor y 91,44 cm (3 ft) de largo. El horno se calentó a una velocidad de 8°C/min a 1600°C, y se mantuvo (mantenimiento térmico) en este durante 4 h. Después de las 4 h de mantenimiento térmico, el horno se apagó. Se retiró el lecho de polvo del horno. Se observó que el lecho aparecía gris oscuro y/o negro cerca de la entrada de gas y gris en la salida de gas. También se observó que el color gris oscuro y/o negro se debía a una capa superficial de 3 mm de espesor presente en el lecho de polvo parcialmente sinterizado. Esta capa se hacía más fina hacia el lado de la salida de gas. En la salida de gas ya no era visible. Se evaluaron muestras de diferentes ubicaciones del lecho por difracción de rayos X. Se encontró que una muestra de cerca de la entrada de gas (de color más negro) tenía 30-40% en volumen de TiC, mientras que una muestra de cerca de la salida de gas (de color gris claro) tenía <3% en volumen de TiC. En otras palabras, la capa gris oscuro y/o negra era rica en TiC_x .

En este ejemplo, el lecho de polvo de Ti_3SiC_2 cerca del lado de la entrada del horno de tubo actuaba como un captador de oxígeno para el polvo corriente abajo. En otras palabras, al fluir el argón hacia abajo del tubo, su contenido de oxígeno se reducía conduciendo a polvo más puro.

Además, se acumuló una "espuma" parduzca con "filamentos" brillantes en la salida de gas. La espuma se analizó usando técnicas de difracción de rayos X que indicaban la presencia de silicio cristalino. Los análisis químicos de la espuma indicaban la presencia de 16,4% en peso de oxígeno. Análisis similares mostraron que los filamentos contenían 22,5% en peso de oxígeno. El polvo en el lado de entrada del reactor de tubo contenía solo 0,13% en peso de oxígeno. Sin querer estar ligado por la teoría, se cree que el SiO gaseoso formado durante la oxidación del captador de Ti_3SiC_2 se disocia al enfriarse cerca de la salida de gas, de acuerdo con la siguiente reacción:



La producción de Si cristalino y dióxido de silicio amorfo de acuerdo con la reacción anterior que implica la descomposición de SiO(g), está de acuerdo con la descomposición térmica a alta temperatura del Ti_3SiC_2 descrita antes, en donde se produce SiO(g).

Ejemplo 2

Se mezclaron polvos de Ti, SiC y grafito para dar la estequiometría Ti_3SiC_2 . La mezcla se puso en un horno de tubo con un flujo de argón de 2,5 l/min. El lecho de polvo tenía 2,54 cm (1 in) de ancho, 1,27 cm (0,5 in) de grosor y 91,44 cm (3 ft) de largo. Se puso un lecho de polvo de Ti puro de 2,54 cm (1 in) de ancho, 1,27 cm (0,5 in) de grosor y 12,7 cm (5") de largo (1 in = 2,54 cm) antes del lecho de mezcla de polvos, de modo que el argón gaseoso pasaba primero a través del lecho de Ti, con el fin de reducir el oxígeno en el gas que fluía, haciéndolo reaccionar con el lecho de Ti. En otras palabras, el lecho de Ti actuaba como un captador de oxígeno. En este ejemplo, el lecho de Ti se puso cerca del lecho de Ti_3SiC_2 , es decir, en la zona de calentamiento. El horno se calentó a una velocidad de 8°C/min a 1600°C, y se mantuvo (mantenimiento térmico) en este durante 4 h. Después de las 4 h de mantenimiento térmico, el horno se apagó. Se retiró el lecho de polvo del horno. Comparado con el ejemplo 1, se observó que el lecho de polvo de Ti_3SiC_2 era menos negro en el extremo más cercano de la entrada de gas y gris claro en la salida de gas. El color gris es el de Ti_3SiC_2 puro, mientras que el color oscuro indica TiC_x . Se observó que el grosor de la capa negra de 1 mm era significativamente menor que en el ejemplo 1 y cubría solo 25,4 cm (10 in) de la longitud del lecho de polvo. El lecho de Ti sinterizó en una masa casi sólida con una capa superficial amarilla. La difracción de rayos X de la capa superficial amarilla indicaba que era TiO_2 . Se evaluaron muestras de diferentes ubicaciones del lecho por difracción de rayos X. Se encontró que una muestra de cerca de la entrada de gas (de color más negro) tenía 5% en volumen de TiC, mientras que una muestra de cerca de la salida de gas (de color más gris) tenía <3% en volumen de TiC. Se encontró que la capa negra era rica en TiC_x .

Ejemplo 3

Se mezclaron polvos de Ti, SiC y grafito para dar la estequiometría Ti_3SiC_2 . La mezcla se puso en un horno de tubo con un flujo de argón de 2,5 l/min. El lecho de polvo tenía 2,54 cm (1 in) de ancho, 1,27 cm (0,5 in) de grosor y 91,44 cm (3 ft) de largo. En este ejemplo, el lecho de polvo de Ti de 2,54 cm (1 in) de ancho, 1,27 cm (0,5 in) de grosor y 12,7 cm (5 in) de largo no se puso en la zona de calentamiento, sino en una zona más fría en el horno. Esto se hizo para prevenir la sinterización del lecho de Ti, y por lo tanto mantener la superficie específica alta proporcionada por una masa porosa de Ti. El horno se calentó a una velocidad de 8°C/min a 1600°C, y se mantuvo (mantenimiento térmico) en este durante 4 h. Después de las 4 h de mantenimiento térmico, el horno se apagó. Se retiró el lecho de polvo del horno. Comparado con los ejemplos 1 y 2, se observó que el lecho de Ti_3SiC_2 parecía bastante uniforme, excepto por una capa negra muy fina (1 mm) cerca de la entrada de gas. El lecho de Ti era poroso con un tono amarillo debido a la formación de TiO_2 . Se evaluaron muestras de diferentes ubicaciones del lecho por difracción de rayos X. Se encontró que tanto una muestra de cerca de la entrada de gas como una muestra de cerca de la salida de gas tenían 3% en volumen de TiC_x . A partir de estos experimentos, se concluyó que reduciendo la presión parcial de oxígeno (contenido) en el gas que fluía, usando un captador de Ti para el O_2 , se reduce la cantidad de TiC_x en el

lecho de polvo de Ti_3SiC_2 y por lo tanto se potencia la calidad del producto final.

Ejemplo 4

Se mezclaron polvos de Ti, Si y grafito para dar la estequiometría Ti_3SiC_2 . La mezcla se puso en un horno de tubo con un flujo de argón de 2,5 l/min. El lecho de polvo tenía 2,54 cm (1 in) de ancho, 1,27 cm (0,5 in) de grosor y 91,44 cm (3 ft) de largo. En este ejemplo, el lecho de polvo de Ti de 2,54 cm (1 in) de ancho, 1,27 cm (0,5 in) de grosor y 12,7 cm (5 in) de largo no se puso en la zona de calentamiento, sino en una zona más fría en el horno. Esto se hizo para prevenir la sinterización del lecho de Ti, y por lo tanto mantener la superficie específica alta proporcionada por una masa porosa de Ti. El horno se calentó a una velocidad de 8°C/min a 1600°C, y se mantuvo (mantenimiento térmico) en este durante 4 h. Después de las 4 h de mantenimiento térmico, el horno se apagó. Se retiró el lecho de polvo del horno. Comparado con los ejemplos 1 y 2, se observó que el lecho de Ti_3SiC_2 parecía bastante uniforme, excepto por una capa negra muy fina (1 mm) cerca de la entrada de gas. El lecho de Ti era poroso con un tono amarillo debido a la formación de TiO_2 . Se evaluaron muestras de diferentes ubicaciones del lecho por difracción de rayos X. Se encontró que tanto una muestra de cerca de la entrada de gas como una muestra de cerca de la salida de gas tenían 3% en volumen de TiC_x . A partir de estos experimentos, se concluyó que reduciendo la presión parcial de oxígeno (contenido) en el gas que fluía, usando un captador de Ti para el O_2 , se reduce la cantidad de TiC_x en el lecho de polvo de Ti_3SiC_2 y por lo tanto se potencia la calidad del producto final.

Usando un detector de oxígeno obtenido de Cerametek, en Salt Lake City, Utah, se midió la presión parcial de oxígeno en la entrada de gas y la salida de gas en diferentes puntos a lo largo de la reacción. La temperatura de trabajo convencional de la sonda era 1023 K. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 1.

Tabla 1

Ubicación del detector	Temperatura del procedimiento (°C)	E (V)	Presión parcial de O_2
Entrada de gas	Temp. ambiente	0,192	$3,46 \times 10^{-5}$
Entrada de gas	Temp. ambiente	0,177	$6,83 \times 10^{-5}$
Salida de gas	725	1,248	$5,36 \times 10^{-26}$
Salida de gas	1037	1,273	$1,72 \times 10^{-26}$
Salida de gas	1600, 1 h	0,962	$2,32 \times 10^{-20}$
Salida de gas	1600, 2 h	0,936	$7,54 \times 10^{-20}$
Salida de gas	1600, 3 h	0,928	$1,08 \times 10^{-19}$
Salida de gas	Temp. ambiente	0,185	$4,75 \times 10^{-5}$

Ejemplo 5

Se mezclaron polvos de Ti, SiC y grafito para dar la estequiometría Ti_3SiC_2 . La mezcla se puso en un horno de tubo con un flujo de 2,5 l/min de una mezcla de hidrógeno y H_2O . La mezcla de gases tiene una presión parcial de hidrógeno de 0,9999 atm siendo el resto H_2O . El flujo de gas es continuo a lo largo de la preparación. El horno se calienta a una velocidad de 8°C/min a aproximadamente 1527°C y se mantiene (mantenimiento térmico) en este durante 4 h. Después de las 4 h de mantenimiento térmico, se apaga el horno y el flujo de gas. El lecho de polvo se retira del horno.

A 1527°C (1800 K) la reacción $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ tiene un valor de energía libre de aproximadamente -147.000 J/mol. Por lo tanto, en el equilibrio la expresión de la acción de masas es la siguiente:

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} = \exp - \frac{-147.111}{8,314 \times 1800} = 9,82$$

que se puede reordenar para dar:

$$P_{O_2} = \left(0,1 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2$$

Por lo tanto, la presión parcial de oxígeno es una función de la relación de P_{H_2O}/P_{H_2} . El uso de una mezcla de gases regulada que tiene una presión parcial de hidrógeno de 0,9999 atm y una presión parcial de H_2O de 0,0001 atm da una presión parcial de oxígeno de 1×10^{-10} atm.

Ejemplo 6

Se lleva a cabo una reacción de acuerdo con el ejemplo 4, excepto que se usa una mezcla de hidrógeno y H_2O que tiene una presión parcial de hidrógeno de 0,99999 atm y una presión parcial de H_2O de 0,00001 atm. La presión parcial de oxígeno resultante es 1×10^{-12} atm.

Ejemplo 7

Se lleva a cabo una reacción de acuerdo con el ejemplo 4, excepto que se usa una mezcla de hidrógeno y H₂O que tiene una presión parcial de hidrógeno de 0,999999 atm y una presión parcial de H₂O de 0,000001 atm. La presión parcial de oxígeno resultante es 1×10^{-14} atm.

5 Ejemplo 8

Se preparó un polvo de Ti₃SiC₂ sustancialmente monofásico de acuerdo con el ejemplo 1. El polvo se tamizó para producir un polvo de número de malla -325 con un d_m de 8 μm. El polvo resultante se prensó en frío para formar discos de 2,54 cm (1 in) de diámetro. Estos discos después se pusieron en un horno de tubo con un flujo de argón gaseoso de 0,5 l/min que entraba por una sola entrada y salía por una sola salida. Se puso un captador de oxígeno en forma de un lecho de polvo de titanio de 2,54 cm (1 in) de ancho, 1,27 cm (0,5 in) de grosor y 12,7 cm (5 in) de largo dentro del horno de tubo en la entrada de gas y en frente de los discos.

El horno de tubo se encendió y se dejó que la temperatura subiera a una velocidad de 10°C/min a 1600°C, y después se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 4 h. Después se apagó el horno. Después, los discos sinterizados se cortaron, se montaron y se pulieron hasta 1 μm. Las piezas pulidas después se grabaron al ácido usando una disolución de HF, HNO₃ y H₂O en una relación en volumen 1:1:1.

Las muestras grabadas al ácido después se evaluaron usando un microscopio óptico y se encontró que contenían <2% de TiC_x.

Ejemplo 9

Se preparó un polvo de Ti₃SiC₂ sustancialmente monofásico de acuerdo con el ejemplo 1. El polvo se tamizó para producir un polvo de número de malla -325 con un d_m de 8 μm. El polvo resultante se mezcló con hidroxietilcelulosa como aglutinante y se extruyó en varillas. Después, estas varillas se pusieron en un horno de tubo con un flujo de hidrógeno gaseoso de 0,5 l/min que entraba por una sola entrada y salía por una sola salida. Se puso un captador de oxígeno en forma de un lecho de polvo de titanio de 2,54 cm (1 in) de ancho, 1,27 cm (0,5 in) de grosor y 12,7 cm (5 in) de largo dentro del horno de tubo en la entrada de gas y en frente de las varillas.

El horno de tubo se encendió y se dejó que la temperatura subiera a una velocidad de 2°C/min a 500°C con el fin de eliminar el aglutinante, y después a una velocidad de 5°C/min a 1600°C, y después se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 4 h. Después se apagó el horno. Después, las varillas sinterizadas se cortaron, se montaron y se pulieron hasta 1 μm. Las piezas pulidas después se grabaron al ácido usando una disolución de HF, HNO₃ y H₂O en una relación en volumen 1:1:1.

Las varillas terminadas después se evaluaron usando un microscopio óptico y se encontró que contenían <2% de TiC_x.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un polvo de Ti₃SiC₂ sustancialmente monofásico de acuerdo con el ejemplo 1. El polvo se tamizó para producir un polvo de número de malla -325 con un d_m de 8 μm. El polvo resultante se prensó en frío para formar discos de 2,54 cm (1 in) de diámetro. Estos discos después se pusieron en un horno de tubo con un flujo de argón gaseoso de 0,5 l/min que entraba por una sola entrada y salía por una sola salida. No se puso captador de oxígeno dentro del horno de tubo.

El horno de tubo se encendió y se dejó que la temperatura subiera a una velocidad de 10°C/min a 1600°C, y después se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 4 h. Después se apagó el horno. Después, los discos sinterizados se cortaron, se montaron y se pulieron hasta 1 μm. Las piezas pulidas después se grabaron al ácido usando una disolución de HF, HNO₃ y H₂O en una relación en volumen 1:1:1.

Las muestras grabadas al ácido después se evaluaron usando un microscopio óptico y se encontró que contenían 5-10% de TiC_x.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un polvo de Ti₃SiC₂ sustancialmente monofásico de acuerdo con el ejemplo 1. El polvo se tamizó para producir un polvo de número de malla -325 con un d_m de 8 μm. El polvo resultante se mezcló con hidroxietilcelulosa como aglutinante y se extruyó en varillas. Después, estas varillas se pusieron en un horno de tubo con un flujo de hidrógeno gaseoso de 0,5 l/min que entraba por una sola entrada y salía por una sola salida. No se puso captador de oxígeno dentro del horno de tubo.

El horno de tubo se encendió y se dejó que la temperatura subiera a una velocidad de 8°C/min a 1600°C, y después se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 4 h. Después se apagó el horno. Después, las varillas sinterizadas se cortaron, se montaron y se pulieron hasta 1 μm. Las piezas pulidas después se grabaron al ácido usando una disolución de HF, HNO₃ y H₂O en una relación en volumen 1:1:1.

Las varillas terminadas después se evaluaron usando un microscopio óptico y se encontró que contenían 10-20% de TiC_x .

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para formar un material que comprende una fase de $M_3X_1Z_2$ en donde M es al menos un metal de transición, X es al menos uno de Al, Ge y Si, y Z es al menos uno de B, C y N, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 5 (a) proporcionar una mezcla de (i) al menos una especie de metal de transición, (ii) al menos una especie cometálica seleccionada del grupo que consiste en especies de aluminio, especies de germanio y especies de silicio y (iii) al menos una especie no metálica seleccionada del grupo que consiste en especies de boro, especies de carbono y especies de nitrógeno;
- 10 (b) calentar dicha mezcla a una temperatura de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 1800°C, en una atmósfera dentro de una zona de calentamiento sustancialmente cerrada, durante un tiempo suficiente para formar dicha fase de $M_3X_1Z_2$; en donde la atmósfera tiene una presión parcial de O_2 no mayor de aproximadamente 1×10^{-6} atm, y caracterizado porque la temperatura máxima de dicha etapa de calentamiento se alcanza a una velocidad de calentamiento no mayor de 25°C/min.
- 15 2.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la etapa (b) se lleva a cabo a presión sustancialmente atmosférica.
- 3.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la etapa (b) se lleva a cabo con un vacío aplicado, y en donde la atmósfera tiene una presión parcial de O_2 no mayor de aproximadamente 1×10^{-8} atm.
- 4.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha al menos una especie de metal de transición se selecciona del grupo que consiste en polvo de titanio, hidruro de titanio y carburo de titanio.
- 20 5.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho al menos una especie cometálica comprende polvo de silicio.
- 6.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha al menos una especie cometálica se selecciona del grupo que consiste en polvo de silicio y carburo de silicio.
- 7.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha fase de $M_3X_1Z_2$ comprende Ti_3SiC_2 .
- 25 8.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha mezcla se calienta a una temperatura de aproximadamente 1100°C a aproximadamente 1650°C.
- 9.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la atmósfera tiene una presión parcial de O_2 no mayor de aproximadamente 1×10^{-12} atm.
- 30 10.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la temperatura máxima de dicha etapa de calentamiento se alcanza a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 2°C/min a aproximadamente 15°C/min.
- 11.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la etapa (b) comprende alimentar una mezcla de gases regulada en dicha zona de calentamiento por una entrada de gas para reducir la presión parcial de O_2 de la atmósfera dentro de la zona de calentamiento.
- 12.- El procedimiento según la reivindicación 11, en donde dicha mezcla de gases regulada comprende H_2 y H_2O .
- 35 13.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la etapa (b) comprende poner en contacto dicha atmósfera con un captador de oxígeno antes de ponerla en contacto con dicha mezcla para reducir la presión parcial de O_2 de la atmósfera dentro de la zona de calentamiento.
- 14.- El procedimiento según la reivindicación 13, en donde dicho captador de oxígeno comprende polvo metálico.
- 40 15.- El procedimiento según la reivindicación 14, en donde dicho polvo metálico comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en titanio, hafnio, circonio y hierro.
- 16.- El procedimiento según la reivindicación 14, en donde dicho captador de oxígeno se mantiene a una temperatura elevada que es menor que la temperatura en la etapa (b).
- 17.- Un procedimiento para formar una pieza de trabajo de fase de $M_3X_1Z_2$ sustancialmente monofásica, densa, en donde M es al menos un metal de transición, X es al menos uno de Al, Ge y Si, y Z es al menos uno de B, C y N, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 45 (a) proporcionar una preforma de polvo de fase de $M_3X_1Z_2$ muy puro;
- (b) sinterizar dicha preforma a una temperatura de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 1800°C, en una atmósfera dentro de una zona de calentamiento sustancialmente cerrada, durante un tiempo suficiente para formar una pieza de trabajo de fase de $M_3X_1Z_2$ sustancialmente monofásica, densa; en donde la

atmósfera tiene una presión parcial de O_2 no mayor de aproximadamente 1×10^{-6} atm, y caracterizada porque la temperatura máxima de dicha etapa de calentamiento se alcanza con una velocidad de calentamiento no mayor de $25^\circ C/min$.

5 18.- Un procedimiento según la reivindicación 17, en donde dicha preforma de fase de $M_3X_1Z_2$ muy pura comprende un polvo de fase de $M_3X_1Z_2$ preparado de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1.

19.- El procedimiento según la reivindicación 18, en donde dicha preforma de fase de $M_3X_1Z_2$ muy pura se prensa en frío en un material compacto antes de la etapa (b).

20.- El procedimiento según la reivindicación 18, en donde dicha preforma de fase de $M_3X_1Z_2$ muy pura comprende además un aglutinante.