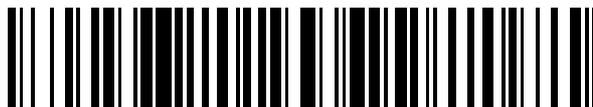


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 980**

21 Número de solicitud: 201400347

51 Int. Cl.:

**B23H 5/04** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**24.04.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**24.11.2015**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA (50.0%)  
Po. de la Delicias s/n - Pabellón de Brasil  
41013 Sevilla ES y  
CONSEJOS SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTIFICAS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DOMÍNGUEZ RODRIGUEZ , Arturo ;  
GÓMEZ GARCÍA , Diego y  
ZAPATA SOLVAS , Eugenio**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de materiales avanzados por concentración de corriente eléctrica**

57 Resumen:

La presente invención tiene por objeto la obtención de materiales avanzados, ya sean conductores o aislantes eléctricos a partir del aislamiento eléctrico de un molde conductor, preferentemente grafito, usando una lámina flexible aislante eléctrica, preferentemente de fibras de alúmina, mediante la concentración de corriente eléctrica, alcanzando velocidades de calentamiento superiores a 2000°C/min, con el consiguiente ahorro energético y de tiempo por lo que es de un elevado interés industrial y comercial para todos los sectores relacionados con los materiales avanzados, ya sean fabricantes o consumidores.

ES 2 551 980 A2

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de materiales avanzados por concentración de corriente eléctrica

5

**OBJETO DE LA INVENCION**

La presente invención tiene por objeto la obtención de materiales avanzados, ya sean conductores o aislantes eléctricos a partir del aislamiento eléctrico de un molde conductor, preferentemente grafito, usando una lámina flexible aislante eléctrica, preferentemente de fibras de alúmina, mediante la concentración de corriente eléctrica, alcanzando velocidades de calentamiento superiores a 2000°C/min, con el consiguiente ahorro energético y de tiempo por lo que es de un elevado interés industrial y comercial para todos los sectores relacionados con los materiales avanzados, ya sean fabricantes o consumidores.

15

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

Más del 50% de los hornos de "spark plasma sintering" (SPS) instalados en el mundo han sido fabricados por Sumitomo Coal Mining Co Ltd y desarrollados durante el final de los años 80, cuyo diseño está basado en patentes que datan de los años 60, cuando se patentó la fabricación de materiales a partir del calor suministrado por disipación eléctrica ("resistive sintering" o RS) [*Inoue K, US patent, nº3 241 956, 1966*; , *Inoue K, US patent, nº3 250 892, 1966*]. Dicha técnica se basa en la aplicación de una intensidad de corriente elevada a bajos voltajes durante un determinado intervalo de tiempo, produciendo un calentamiento local y suficientemente intenso para la densificación del material. De hecho, RS es también una técnica comúnmente utilizada para la fabricación de todo tipo de materiales metálicos [*Orru R, Licheri R, Locci AM, Cincotti A, Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted. Mat. Sci. Eng. R 2009;63:127-287*]. Además, existe otro método para la fabricación de materiales metálicos en tiempos tan cortos como  $10^{-5}$  segundos denominado "electric discharge sintering" (EDS), en el que una descarga eléctrica a alto voltaje (hasta 30 kV) procedente de una batería de condensadores producen la densificación de un material metálico, que se encuentra en el tubo de un material aislante [*Williams DJ, Clyens S. Metall. Mat. Form 1977;44:125*]. Con este método se consiguen densidades de corriente de hasta 2800 A/mm<sup>2</sup> (La densidad de corriente por unidad superficial, se corresponde con la intensidad de corriente por unidad de superficie de la sección perpendicular al paso de la corriente del material a fabricar). Sin embargo, en la actualidad más del 95% de la producción

35

científica está realizada mediante RS, que ha sido denominado de otras muchas formas aunque la más popular y usada por la comunidad científica es la de SPS [Ortu R, Licheri R, Locci AM, Cincotti A, Cao G. *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted. Mat. Sci. Eng. R* 2009;63:127-287.]. Además, las altas temperaturas requeridas para la fabricación de materiales cerámicos o su poca conductividad eléctrica, en comparación con la mayoría de metales, dificultaron la implementación de esta técnica para su uso en materiales cerámicos y, no fue hasta los años 90 cuando se empezaron a comercializar unidades SPS capaces de confinar un material avanzado y producir su sinterización hasta obtener un material denso [Tokita M. *Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering System and Technology. J. Soc. Powder Technol. Jpn.* 1993;30[11]:790–804]. El nombre de la técnica es debido a la especulación sobre la formación de partículas de plasma sobre la superficie, acelerando así su cinética de densificación [Khor KA, Yu LG, Andersen O, Stephani G. *Mater. Sci. Eng. A* 2003;356:130]. Por material avanzado se entiende un material cerámico o un material metálico con un punto elevado de fusión, superior a 600 °C.

Un horno de SPS trabaja en vacío o atmósfera inerte acorde al diagrama presentado en la figura 1. La muestra de material en forma de polvos (1) es colocada en el interior de un molde de grafito (3), a la vez que se le aplica una carga uniaxial (6) con unos pistones de grafito (2). Sobre dicho sistema, se aplica un pulso eléctrico de corriente continua DC (9) que se calienta mediante efecto Joule, produciendo el calentamiento de la muestra contenida en el interior y por consiguiente, produciendo la densificación completa del material si unas determinadas condiciones de temperatura y carga mecánica son aplicadas. Desde su descubrimiento, la investigación sobre la fabricación de materiales cerámicos no ha parado de crecer, dando lugar a la publicación de miles de artículos de investigación y produciéndose una intensificación en su explotación comercial en la actualidad, en aplicaciones tan variadas como aeroespaciales, almacenamiento de energía, barreras térmicas, estructurales a alta temperatura, aislamiento eléctrico, conductores de alta temperatura...

En España acaba de instalarse en el parque tecnológico de Asturias, un horno para la fabricación de muestras cerámicas de grandes dimensiones, para la fabricación de piezas de satélites, por ejemplo. En lo referente a muestras a escala de laboratorio, se cuenta con 3 unidades de SPS en España. En Reino Unido existe una empresa que basa toda su actividad productiva en un SPS (Nanoforce Ltd., Queen Mary College, London). Por otro lado, en Japón se cuentan las unidades de SPS por cientos, lo que enaltece el beneficio producido por el desarrollo tecnológico del SPS en la comunidad japonesa, encontrándose allí la sede de la principal empresa suministradora de hornos SPS (Dr.

Sinter, Sumitomo Coal Mining Co Ltd, Japón). Además, ~50% de la producción científica internacional en el campo de SPS proviene de Japón. En cuanto a sus características principales, son las siguientes;

- i) Altas velocidades de enfriamiento y calentamiento de hasta 600 °C/min.
- 5 ii) Temperaturas de sinterización inferiores a las de otras técnicas y tiempos más cortos de fabricación (20-30 minutos en lugar de varias horas).
- iii) Temperatura máxima de trabajo de ~2000-2200 °C.
- iv) Se aplica una carga uniaxial sobre la muestra, lo que mejora la cinética de densificación.
- 10 v) El calentamiento es producido directamente sobre el contenedor de la muestra, en lugar de como en otras técnicas calentar una región más amplia, lo que le otorga una mayor eficiencia energética en la producción de materiales cerámicos. Para muestras a escala de laboratorio el consumo energético es del orden de 5 kW.

15 Otras técnicas son:

- i) "Pressureless sintering": dicha técnica consiste en la fabricación de una preforma cerámica mediante el calentamiento de una cavidad aislada térmicamente y equipada con resistencias eléctricas que producen el calor necesario mediante efecto Joule para fabricar el material. Las velocidades de calentamiento son aproximadamente de 10 °C/min y su consumo energético de 5 kW.
- 20 ii) "Hot press" (HP): es similar al SPS, solo que la corriente es inducida mediante unas bobinas que rodean al molde de grafito por las que circula una corriente alterna AC. Las velocidades de calentamiento pueden ser de hasta 100 °C/min y tienen un consumo energético entre 10-20 kW.
- 25 iii) "Flash sintering": esta técnica es capaz de fabricar materiales cerámicos en cuestión de segundos aplicando potencias de ~100 W, que sean o bien conductores iónicos o semiconductores, como la zircona dopada con ytria (YTZP) [*Cologna M, Rashkova B, Raj R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5s at 850 °C. J. Am. Ceram. Soc. 2010;93:3557-9*] o SiC [*Zapata-Solvas E, Bonilla S, Wilshaw PR, Todd R.I. Preliminary investigation of flash sintering of SiC. J. Europ. Ceram. Soc. 2013;33:2811-6*], respectivamente. Sin embargo, para obtener este comportamiento es necesario un precalentamiento del
- 30

material, bien mediante "pressureless sintering" o "hot press", lo que hace que en cómputo global su eficiencia energética sea menor y el consumo de tiempo mayor que la del SPS.

5 Con todo esto, se puede concluir que SPS es la técnica con mayor eficiencia energética y menor consumo de tiempo del mercado en la actualidad. A modo de ejemplo, se ilustra en la figura 2 a), b) y c) todos los parámetros relativos a temperatura, consumo de potencia, voltaje, intensidad de corriente y desplazamiento durante el proceso de fabricación mediante SPS del  $ZrB_2$ . En la figura 2 c) se puede observar el periodo de calentamiento y enfriamiento separados por una línea discontinua vertical. Este material es elegido como modelo, debido a que se fabrica a temperaturas cercanas a la temperatura límite del SPS (2000 °C) [Zapata-Solvas E, Jayaseelan DD, Brown P, Lee WE. *Mechanical properties of  $ZrB_2$ - and  $HfB_2$ -based ultra-high temperatura ceramics fabricated by spark plasma sintering. J. Europ. Ceram. Soc. 2013;33:1373-86*], con aplicaciones en el sector aeroespacial. Además, será usado para la comparación directa con la invención presentada.

10 Sin embargo, mediante esta técnica SPS la corriente eléctrica fluye por todo el conjunto del molde de grafito por lo que el consumo energético podría mejorarse si se concentra la corriente eléctrica en el interior del molde colocando una lámina de un material aislante eléctrico, como se describe en la presente invención.

20

### EXPLICACION DE LA INVENCION

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento de fabricación de materiales avanzados por concentración de corriente eléctrica, que comprende las siguientes etapas:

- 25 a) Introducción de una muestra (1) de material avanzado en el interior de un molde (3) aislado eléctricamente mediante al menos una lámina flexible aislante eléctrica (11).
- b) colocación de al menos una lámina flexible conductora (10) entre la muestra (1) y la lámina flexible aislante eléctrica (11), y entre la muestra (1) y los pistones (2), para evitar reacciones entre la muestra (1) y la lámina flexible aislante eléctrica (11) y el desgaste de los pistones (2).
- 30 c) aplicación de presión en una cámara de vacío en un rango comprendido entre  $10^{-8}$  y  $10^5$  Pa
- d) aplicación de una carga uniaxial (6) de contacto con los pistones (2) sobre la muestra en unas condiciones de aplicación de corriente eléctrica con intensidad comprendida entre  $10^{-2}$  y  $10^4$  A/mm<sup>2</sup> concentrando toda la corriente eléctrica sobre la columna
- 35

central (12) y produciendo la densificación completa del material en un espacio de tiempo comprendido entre  $10^{-3}$  segundos y 7 horas.

5 En diferentes modos de realización de la invención, el material avanzado se introduce en forma de polvo o, alternativamente, como preforma a partir de polvo.

El número de láminas flexibles conductoras eléctricas (10) está comprendido entre 1 y 10, variando su espesor entre  $10^{-4}$  y 2 mm. En un modo especialmente preferido de realización de la invención hay una o dos láminas flexibles conductoras eléctricas (10) con un espesor comprendido entre 0.05 y 0.3 mm.

10 En cuanto al número de láminas flexibles aislantes eléctricas (11) está comprendido entre 1 y 10 variando su espesor entre  $10^{-4}$  y 2 mm. Preferentemente, hay una o dos láminas flexibles aislantes eléctricas con un espesor comprendido entre 0.05 y 1.1 mm.

15 En modos particulares de realización de la invención, el molde (3) es de grafito, las láminas flexibles aislantes eléctricas (11) son de fibras de alúmina y las láminas flexibles conductoras (10) son de grafito.

La corriente eléctrica aplicada puede ser corriente continua DC, pulso de corriente continua DC o corriente alterna AC, siendo especialmente preferido aplicar un pulso de corriente continua DC con intensidad comprendida entre 0.1 y  $100 \text{ A/mm}^2$  durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 1200 s.

20 La etapa del procedimiento que tiene lugar en la cámara de vacío puede hacerse:

- en atmósfera de Ar o N, en un rango de presiones comprendido entre  $10^{-6}$  y  $10^5$  Pa

- en atmósfera de aire o  $\text{O}_2$  en un rango de presiones comprendido entre  $10^{-8}$  y 1000 Pa.

25 Opcionalmente, el procedimiento puede realizarse en presencia de carga mecánica con una tensión mecánica comprendida entre 1 Pa y 10 GPa, preferentemente entre 1 Pa y 250 MPa.

En un modo particular de realización de la invención, entre la muestra (1) y los pistones (2) se coloca una lámina flexible conductora (10), seguida de otra lámina flexible aislante eléctrica (11) y seguida de otra lámina flexible conductora (10).

### 30 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

**Figura 1.-** Esquema del funcionamiento de un SPS.

(1) Muestra

(2) Pistón grafito

(3) Molde grafito

35 (4) Cilindros grafito

(5) Pistón metálico

(6) Carga uniaxial

- (7) Cámara de vacío
- (8) Pirómetro óptico
- (9) Pulso de corriente continua DC

5 **Figura 2.-** Gráficas de la fabricación de  $ZrB_2$  mediante SPS bajo una tensión mecánica de 80 MPa, donde se representa

- a) Temperatura y potencia consumida frente al tiempo
- b) Corriente eléctrica y voltaje frente al tiempo
- c) Desplazamiento frente al tiempo

10 **Figura 3.-** Esquema para la fabricación de materiales avanzados por concentración de corriente eléctrica (modo I) en un molde cilíndrico

a) Vista transversal

- (10) Lámina flexible conductora eléctrica, preferentemente de grafito
- (11) Lámina flexible aislante eléctrica, preferentemente de fibras de  $Al_2O_3$

15 b) Vista aérea

- (12) Columna central modo I, formada por (1), (2) y (10).

**Figura 4.-** Gráficas de la fabricación de  $ZrB_2$  mediante concentración (modo I) donde se representa

- 20
- a) Temperatura y potencia consumida frente al tiempo,
  - b) Corriente eléctrica y voltaje frente al tiempo
  - c) Desplazamiento frente al tiempo

25 **Figura 5.-** Esquema para la fabricación de materiales avanzados por localización de corriente eléctrica (modo II) en un molde cilíndrico

a) Vista transversal

b) Vista aérea

- (13) Columna central modo II, formada por (1), (2), (10) y (11).

30 **Figura 6.-** Gráficas de la fabricación de  $Al_2O_3$  mediante localización (modo II) donde se representa

- a) Temperatura y potencia consumida frente al tiempo,
- b) Corriente eléctrica y voltaje frente al tiempo y
- c) Desplazamiento y nivel de vacío frente al tiempo

35 indicándose con una flecha el instante de tiempo donde se fundió el material.

**DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION****5 Modo I o fabricación de materiales avanzados por concentración de corriente eléctrica.**

La muestra de material en forma de polvo (1) es colocada en el interior de un molde (3), preferentemente de grafito, aislada eléctricamente mediante una lámina flexible aislante eléctrica (11), preferentemente de fibras de alúmina. Se aplica una carga uniaxial (6) de contacto con unos pistones (2), preferentemente de grafito. Sobre dicho sistema, se aplica un pulso eléctrico de corriente continua DC (9) de acuerdo con la figura 3. Una lámina flexible conductora (10), preferentemente de grafito, es colocada entre la muestra (1) y la lámina flexible aislante eléctrica (11), preferentemente de fibras de alúmina, y entre la muestra (1) y los pistones (2), preferentemente de grafito, con objeto de evitar reacciones entre la muestra (1) y la lámina flexible aislante eléctrica (11), preferentemente de fibras de alúmina, y evitar el desgaste de los pistones (2) por un uso continuado. De este modo se concentra toda la corriente eléctrica sobre la columna central (12) y es posible producir la densificación completa de un material avanzado, si unas condiciones de corriente eléctrica y presión son aplicadas, en un espacio de tiempo que puede llegar a ser muy inferior al necesario mediante SPS, desde una fracción de segundo (0.1 s) a 2 horas, preferentemente de 10 a 600 segundos.

Se eligió como material modelo el  $ZrB_2$  dado que la conductividad eléctrica del  $ZrB_2$  ( $10^7$  S/m) es comparable a la de muchos metales, como por ejemplo el cobre. Aunque el punto de fusión del  $ZrB_2$  es de 3280 °C por los 1083 °C del cobre.  $Al_2O_3$  es uno de los mejores aislantes eléctricos conocido a baja y alta temperatura, con campos eléctricos de rotura del orden de 10 MV/cm a temperatura ambiente y además tiene un punto de fusión de 2072 °C. Estas propiedades hacen de la  $Al_2O_3$  un material preferente como aislante eléctrico para la invención presentada, porque además es aislante térmico utilizado comúnmente en hornos de alta temperatura en la industria y laboratorios, lo que minimiza las pérdidas energéticas durante el proceso y aumenta la eficiencia energética de la invención presentada. Con cualquier otra lámina flexible de un material con un comportamiento aislante eléctrico podría haber sido posible la realización de la invención, sólo que se consideró que la lámina flexible a base de fibras de  $Al_2O_3$  era el que mejor rendimiento y propiedades ofrece a día de hoy por su uso en la industria a gran escala. Con este procedimiento se ha conseguido fabricar  $ZrB_2$  denso en menos de un minuto tal y como se puede observar en las figuras 4a, 4b y 4c, necesitando intensidades de

corriente ligeramente inferiores a las utilizadas mediante SPS. A dicha técnica se la ha catalogado como fabricación por concentración de corriente eléctrica. Las principales características de esta técnica son;

- i) Velocidades de calentamiento superiores a 2000 °C/min
- 5 ii) Consumo energético inferior al 10% del consumo mediante SPS
- iii) Consumo de tiempo inferior al 5% del consumo mediante SPS

Además de ZrB<sub>2</sub>, también fueron fabricados en menos de un minuto las siguientes composiciones con la configuración del modo I; (i) MoSi<sub>2</sub>, (ii) ZrB<sub>2</sub>-20 vol. % MoSi<sub>2</sub>, (iii) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 vol. % nano-C, (iv) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 vol. % nano-C, (v) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3 vol. % nano-C y (vi) 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el caso de las composiciones (v) y (vi), al no ser conductoras eléctricas, la corriente eléctrica se concentra sobre la lámina flexible conductora (10), preferentemente de grafito.

Una limitación de la invención es que la velocidad de calentamiento debe tener un valor que no comprometa la estabilidad estructural del molde (3) y los pistones (2), 15 preferentemente de grafito. En estudios del punto de fusión de grafito mediante la aplicación de corriente eléctrica, se ha llegado a fundir grafito en 10<sup>-6</sup> s y registrado velocidades de calentamiento superiores a 10<sup>9</sup> °C/seg [Asinovsky E, Kirillin AV, Kostanovskii AV. Melting point of graphite and liquid carbon. Physics-Uspekhy 46;1295:2003]. Para fundir grafito en pocos microsegundos, se utiliza alto voltaje de hasta 20 20 kV [Pottlacher G, Hixson RS, Melnitzky S, Kaschnitz E, Winkler MA, Jager H. Thermophysical properties of POCO AXF-5Q graphite up to melting. Thermochemica Acta 218;183:1993]. Acorde a los valores de resistividad del grafito, intensidades del orden de 10<sup>6</sup> A/mm<sup>2</sup> son requeridas para un voltaje de 20 kV, por lo que el molde de grafito está preparado para aguantar intensidades de hasta 10<sup>6</sup> A/mm<sup>2</sup> por un corto periodo de 25 tiempo. Las unidades comerciales con mayor potencia a día de hoy suministran una intensidad máxima de 68 kA, por lo que intensidades del orden de 10<sup>4</sup> A/mm<sup>2</sup> podrían utilizarse sin comprometer la estabilidad estructural del molde (3) y los pistones (2), preferentemente de grafito.

### 30 **Modo II o localización de la corriente eléctrica, aplicable para todo tipo de materiales.**

La muestra de material en forma de polvo (1) es colocada en el interior de un molde (3), preferentemente de grafito, aislada eléctricamente mediante una lámina flexible aislante eléctrica (11), preferentemente de fibras de alúmina. Se aplica una carga uniaxial (6) de contacto con unos pistones (2), preferentemente de grafito. Sobre dicho sistema, se

aplica un pulso eléctrico de corriente continua DC (9) de acuerdo con la figura 3a y 3b. Una lámina flexible conductora (10), preferentemente de grafito, es colocada entre la muestra (1) y la lámina flexible aislante eléctrica (11), preferentemente de fibras de alúmina. Además, se coloca una lámina flexible conductora eléctrica (2), preferentemente de grafito, seguida de una lámina flexible aislante eléctrica (11), preferentemente de fibras de alúmina, seguida de una lámina flexible conductora eléctrica (10), preferentemente de grafito, entre la muestra (1) y los pistones (2), tal y como se observa en la figura 5a. De este modo, la corriente eléctrica es localizada sobre la lámina de grafito, que actúa de elemento resistivo y produce la densificación completa del material si unas condiciones de corriente eléctrica y presión son aplicadas. Esta configuración es para fabricar materiales avanzados conductores o para fabricar materiales avanzados eléctricos, en ambos casos con un aislamiento térmico, de modo que el enfriamiento es menos violento. Para materiales avanzados aislantes se puede utilizar la configuración mostrada en la figura 3a y 3b, pero se recomienda entonces controlar el enfriamiento para evitar daños estructurales del material fabricado por choque térmico o un enfriamiento demasiado severo.

En modo II, se fabricaron las siguientes composiciones: (i)  $\text{MoSi}_2$ , (ii)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 vol. % nano-C y (iii)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Todos los materiales son aislantes eléctricos salvo el  $\text{MoSi}_2$  que es conductor eléctrico y demuestra que el modo II es aplicable a todo tipo de materiales. Al concentrarse toda la corriente sobre la lámina flexible conductora eléctrica (10), preferentemente de grafito, con intensidades de 350 A se fundió  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en menos de un minuto y calentó el molde de grafito a unos  $\sim 1600$  °C tal y como puede observarse en la figura 6a, 6b y 6c. En la figura 6 c) se puede observar el periodo de calentamiento y enfriamiento separados por una línea discontinua vertical. Dicha temperatura es aproximadamente la misma que la alcanzada durante la fabricación de  $\text{ZrB}_2$ , por lo que la temperatura interna es superior a los 2000 °C. Dado que el espesor de la lámina flexible conductora eléctrica, preferentemente de grafito (10), tiene un espesor en el rango  $10^{-4}$  y 2 mm, preferentemente entre  $5 \times 10^{-2}$  y 0.3 mm, y actúa como un elemento altamente resistivo, generando la misma temperatura para intensidades de corriente más pequeñas, comparadas con en el modo I. Esto supone un ahorro extra de energía, ya que se consume aproximadamente una cuarta parte de la energía consumida en el modo I o menos del 5% si se compara con SPS. Cuanto más delgada sea la lámina menor sería el gasto energético.

La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es un aislante térmico también, por lo que al usarla como aislante eléctrico, las lecturas de temperatura externas son muy diferentes a la temperatura interna y las

5 velocidades de incremento de la corriente eléctrica son proporcionales a las velocidades de calentamiento. Se estima que dicha diferencia puede ser del orden de al menos 500-600 °C. En la figura 6a, 6b y 6c se ilustra el experimento en el que se fundió alúmina, y se indica mediante una flecha el momento del paso de sólido a líquido, caracterizado por un pico en la potencia consumida, voltaje o pérdida de vacío. Además, se observa un cambio violento en el desplazamiento a consecuencia de la extrusión sufrida por la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en estado líquido, todo ello en menos de 1 minuto. De hecho, la compactación esperada para producir un material denso se obtuvo a los 40 segundos aproximadamente.

10 El modo II presenta otra ventaja respecto al modo I, que es la de producir muestras de mayores dimensiones con una eficiencia energética superior. Esto puede conllevar una gran revolución en la industria de materiales avanzados, pues las potencias para la fabricación de muestras de grandes dimensiones mediante SPS son muy elevadas, lo cual limita el tamaño máximo de los materiales que se pueden fabricar en la actualidad.

**MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION**

A modo de ejemplo y para que se pueda realizar una comparación directa con SPS, se ilustrará la fabricación de  $ZrB_2$  mediante la técnica descrita aquí utilizando una unidad de SPS Dr. Sinter 2050 (Sumitomo Coal Mining Co Ltd., Japón). Para ello se utilizaron  
5 polvos de  $ZrB_2$  grado B (H.C. Starck, Alemania) con un tamaño de partícula de  $\sim 3 \mu m$ . Se prepara el sistema acorde con la figura 3a y 3b, y se le aplica una corriente equivalente al 85% de la potencia total del horno SPS, lo que corresponde a una corriente eléctrica de  $\sim 1170 A$  (equivalente a  $6,6 A/mm^2$ ) durante 60 segundos para luego apagar el equipo directamente. El  $ZrB_2$  es un material muy resistente al choque térmico y no sufre daño al  
10 realizar esto. Cuando se fabrica un material compuesto o que no es conductor eléctrico se controla el enfriamiento para no provocar la fractura del material por dilatación térmica de las diferentes fases, de modo que de forma proporcional se reduzca toda la intensidad entre 0 y 20 minutos, dependiendo de la temperatura de fabricación y del material. La temperatura externa del molde, la potencia consumida, voltaje, corriente eléctrica y  
15 densificación durante la fabricación mediante SES se ilustran en la figura 4 a), b) y c), respectivamente. De las condiciones experimentales, se puede deducir que el experimento es fácilmente reproducible.

Tras la fabricación del material, se encontraron restos de la lámina flexible aislante eléctrica (11) de  $Al_2O_3$  fundidos sobre el molde de grafito (3), lo que indica que la  
20 temperatura máxima alcanzada fue superior a  $2000 ^\circ C$ . Estos restos son fácilmente retirados, por lo que permite la reutilización del molde de grafito (3) una y otra vez. La densidad relativa medida tras la fabricación fue del 96%, similar a la obtenida mediante SPS. La densidad no es superior debido a que el material presenta 1 % en peso de impurezas de oxígeno, lo que conlleva a la formación de  $ZrO_2$  durante su fabricación y  
25 que no se alcance una densidad mayor. Sin embargo, la caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de transmisión reveló la inexistencia de poros. Densidades superiores al 98% han sido medidas en otros materiales avanzados fabricados por esta técnica. En la actualidad, un material avanzado con una densidad relativa a su densidad teórica superior al 95% es considerado denso por la comunidad  
30 internacional e industria.

REIVINDICACIONES

- 5    **1.- Procedimiento de fabricación de materiales avanzados por concentración de corriente eléctrica, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:**
- a) introducción de una muestra (1) de material avanzado en el interior de un molde (3) aislado eléctricamente mediante al menos una lámina flexible aislante eléctrica (11).
- 10    b) colocación de al menos una lámina flexible conductora (10) entre la muestra (1) y la lámina flexible aislante eléctrica (11), y entre la muestra (1) y los pistones (2), para evitar reacciones entre la muestra (1) y la lámina flexible aislante eléctrica (11) y el desgaste de los pistones (2).
- c) aplicación de presión en una cámara de vacío en un rango comprendido entre  $10^{-8}$  y  $10^5$  Pa.
- 15    d) aplicación de una carga uniaxial (6) de contacto con los pistones (2) sobre la muestra en unas condiciones de aplicación de corriente eléctrica con intensidad comprendida entre  $10^{-2}$  y  $10^4$  A/mm<sup>2</sup> concentrando toda la corriente eléctrica sobre la columna central (12) y produciendo la densificación completa del material en un espacio de tiempo comprendido entre  $10^{-3}$  segundos y 7 horas.
- 20
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material avanzado se introduce en forma de polvo**
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material avanzado se**
- 25    **introduce como preforma a partir de polvo.**
- 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el número de láminas flexibles conductoras eléctricas (10) está comprendido entre 1 y 10, variando su espesor entre  $10^{-4}$  y 2 mm.**
- 30
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el número de láminas flexibles conductoras eléctricas (10) es 1 o 2 con un espesor comprendido entre 0.05 y 0.3 mm.**

- 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el número de láminas flexibles aislantes eléctricas (11) está comprendido entre 1 y 10 variando su espesor entre  $10^{-4}$  y 2 mm.
- 5 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el número de láminas flexibles aislantes eléctricas (11) es 1 o 2 con un espesor comprendido entre 0.05 y 1.1 mm.
- 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el molde (3) es de grafito, las láminas flexibles aislantes eléctricas (11) son de fibras de alúmina y las láminas flexibles conductoras (10) son de grafito.
- 10 9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la corriente eléctrica aplicada es corriente continua DC, pulso de corriente continua DC o corriente alterna AC.
- 15 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la corriente eléctrica aplicada es un pulso de corriente continua DC con intensidad comprendida entre 0.1 y  $100 \text{ A/mm}^2$  durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 1200 s.
- 20 11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la presión en la cámara de vacío se aplica en atmósfera de Ar o N, en un rango de presiones comprendido entre  $10^{-6}$  y  $10^5$  Pa.
- 25 12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la presión en la cámara de vacío se aplica en atmósfera de aire en un rango de presiones comprendido entre  $10^{-8}$  y 1000 Pa.
- 30 13.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se realiza en presencia de carga mecánica con una tensión mecánica comprendida entre 1 Pa y 10 GPa.
- 35 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la tensión mecánica está comprendida entre 1 Pa y 250 MPa.

15.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se coloca entre la muestra (1) y los pistones (2) una lámina flexible conductora (10), seguida de otra lámina flexible aislante eléctrica (11), seguida de otra lámina flexible conductora (10).

5

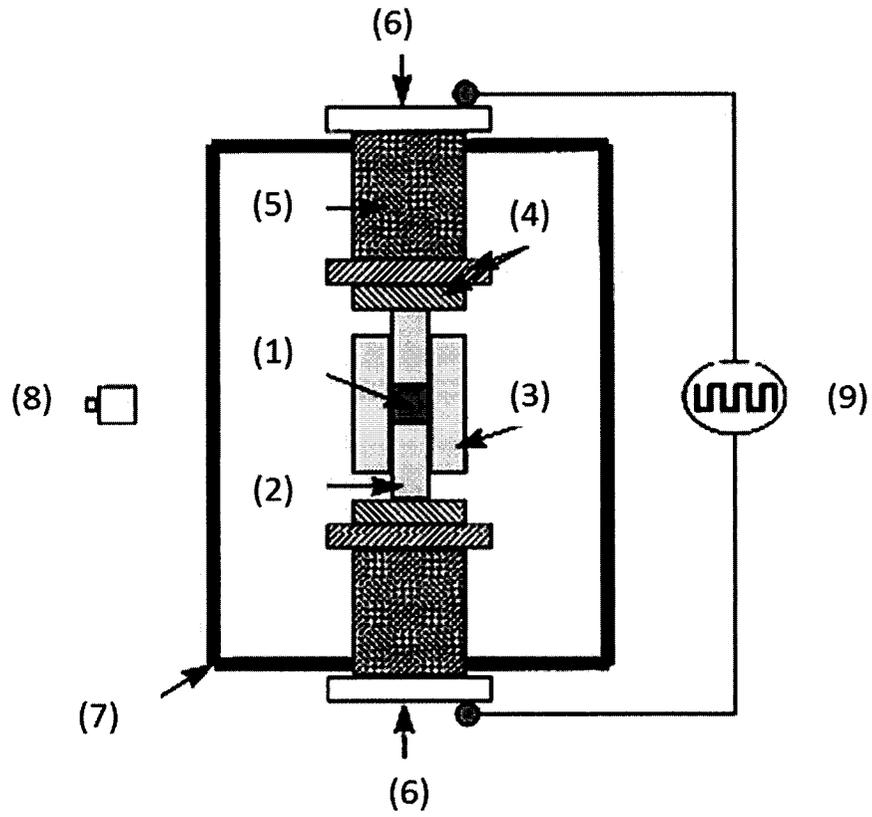


Figura 1

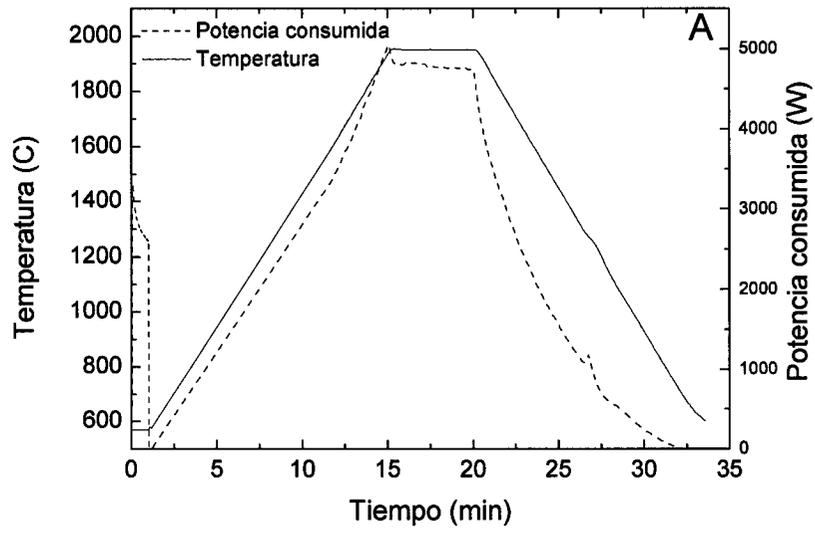


Figura 2a

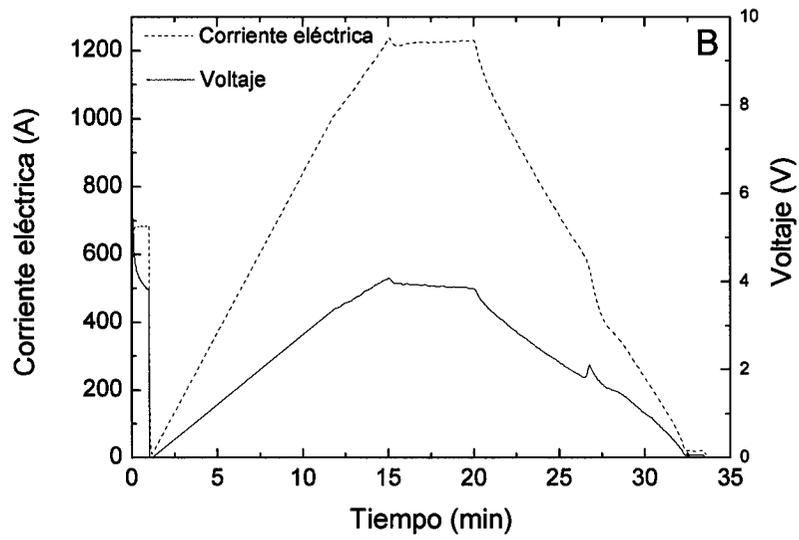


Figura 2b

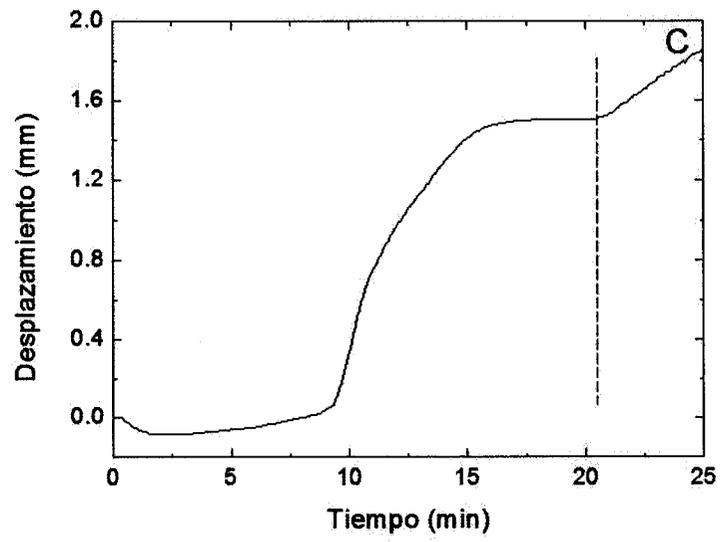


Figura 2c

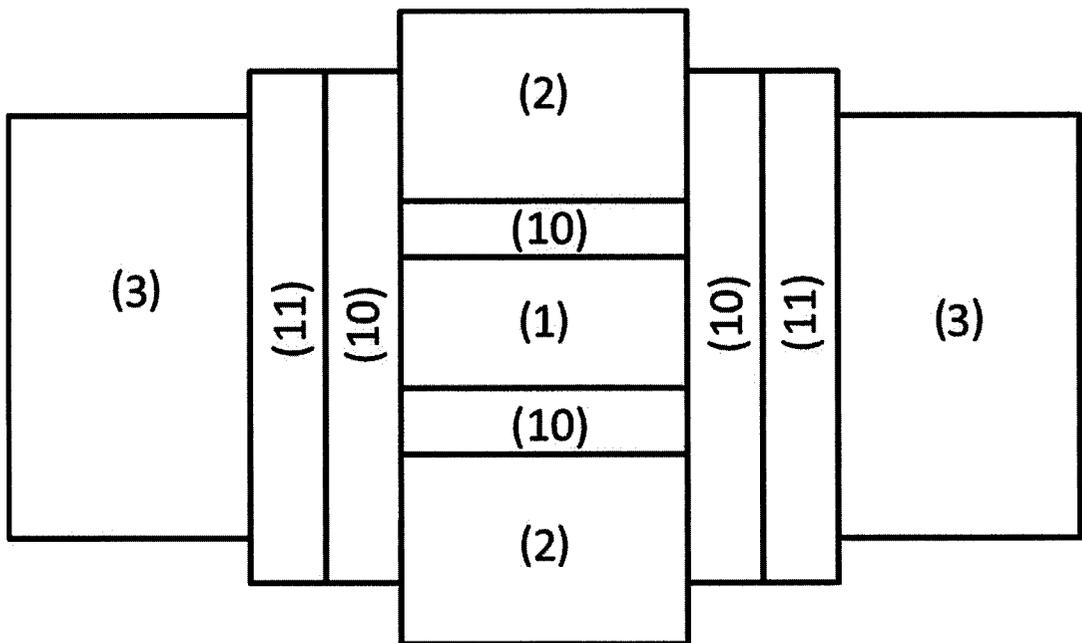


Figura 3a

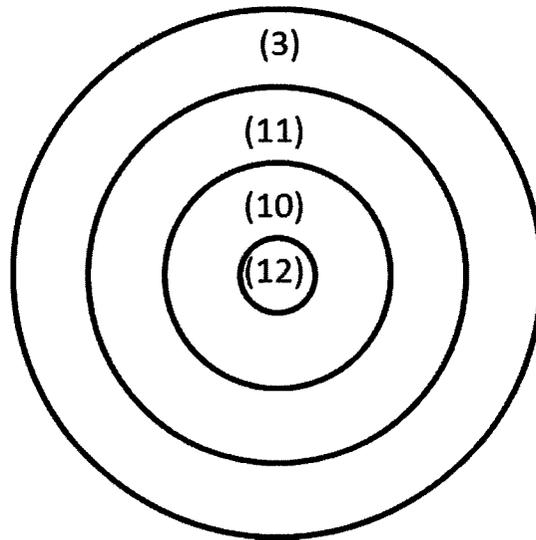


Figura 3b

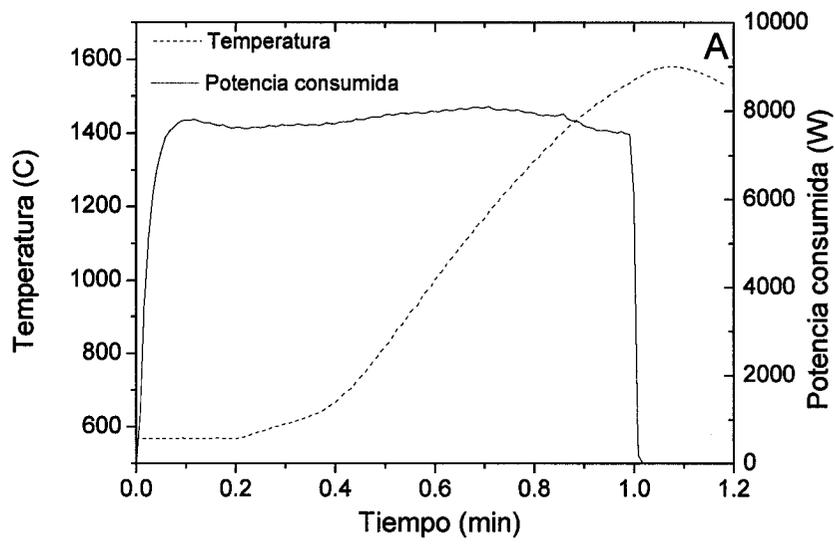


Figura 4a

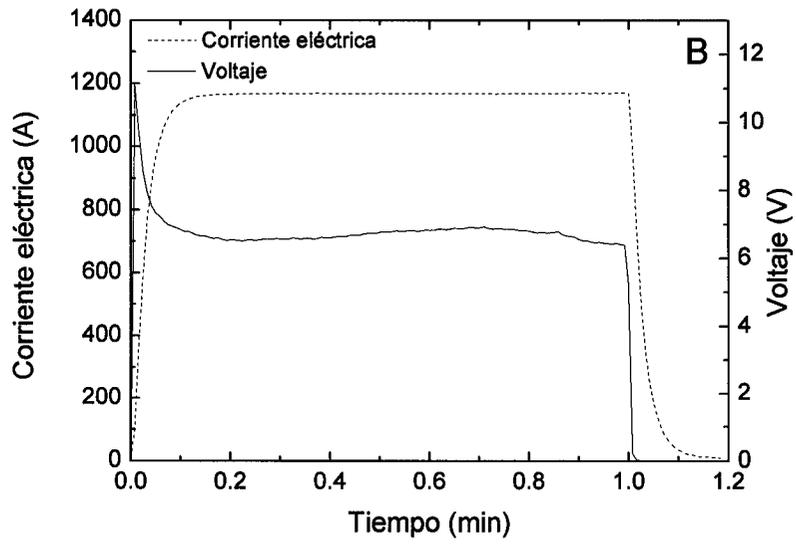


Figura 4b

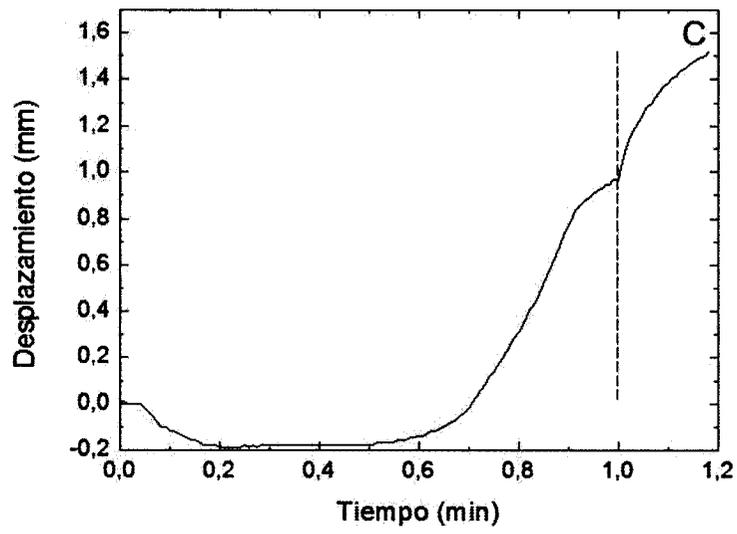


Figura 4c

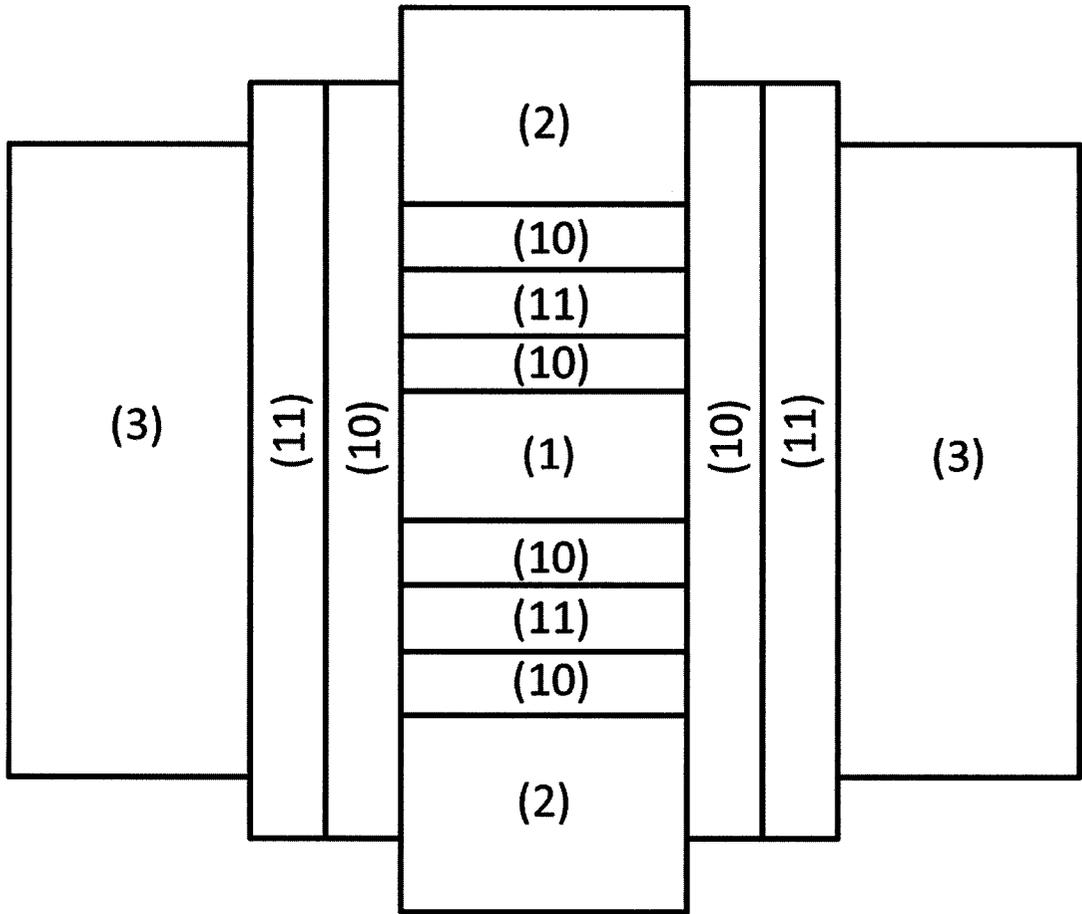


Figura 5a

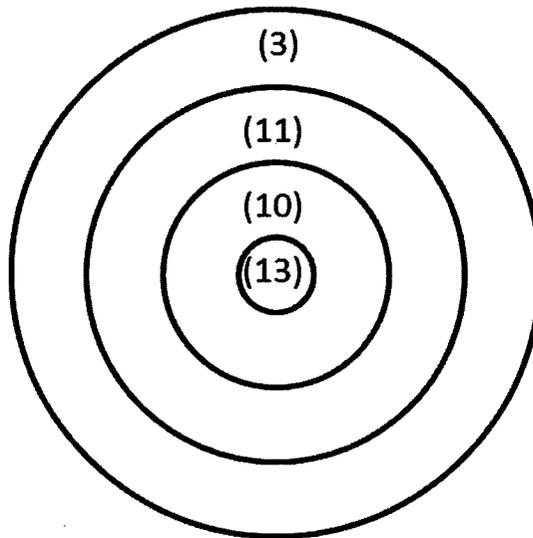


Figura 5b

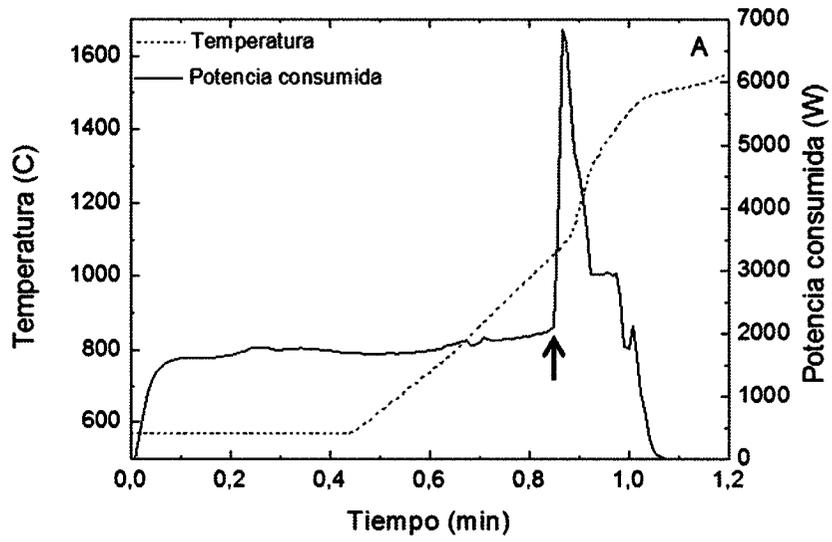


Figura 6a

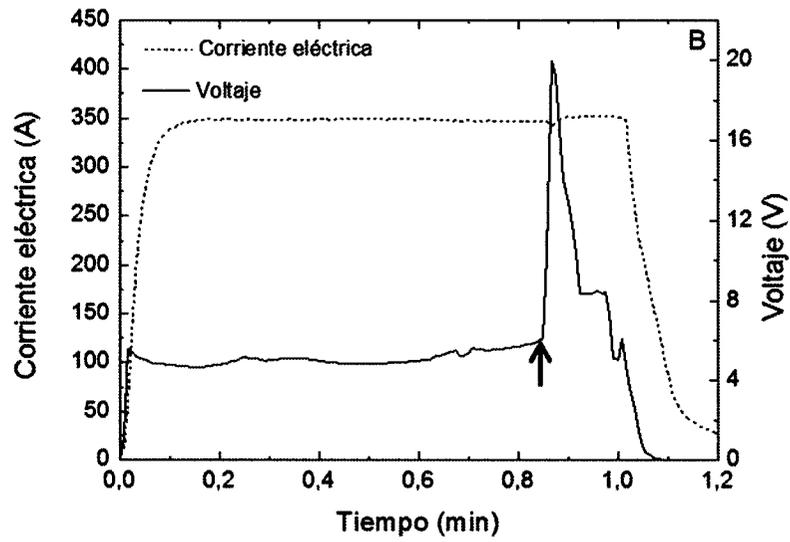


Figura 6b

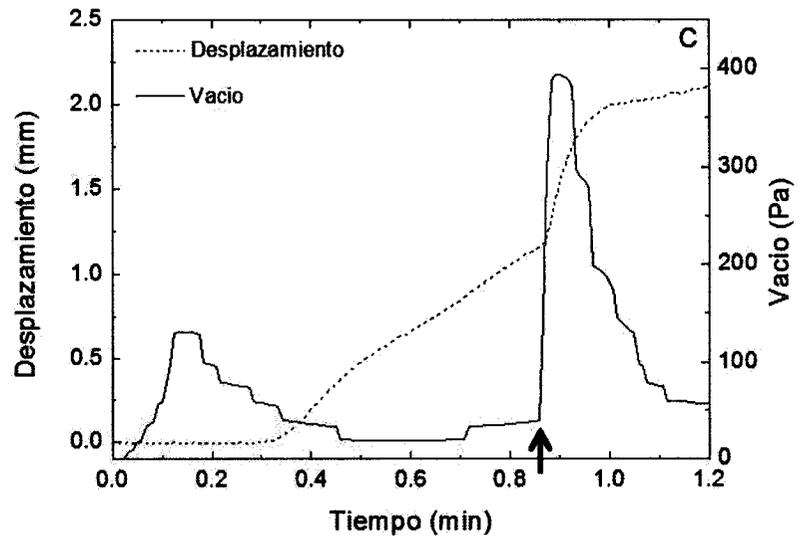


Figura 6c