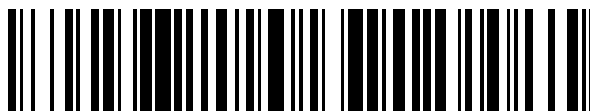


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 711**

51 Int. Cl.:

C04B 35/195 (2006.01)

C04B 35/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2013 PCT/EP2013/074159**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14079837**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2013 E 13792037 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2922803**

54 Título: **Material compuesto con una matriz de aluminosilicato, concretamente de aluminosilicato de bario "BAS", reforzada con refuerzos de óxido de metal y su procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

20.11.2012 FR 1261020

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

10.10.2018

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

3, rue Michel-Ange

75016 Paris, FR y

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)**

72 Inventor/es:

ALLEMAND, ALEXANDRE;

BILLARD, ROMAIN y

LE PETITCORPS, YANN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 685 711 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

Material compuesto con una matriz de aluminosilicato, concretamente de aluminosilicato de bario "BAS", reforzada con refuerzos de óxido de metal y su procedimiento de fabricación

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un material compuesto con una matriz de al menos un aluminosilicato seleccionado de aluminosilicato de bario BAS, aluminosilicato de bario y estroncio BSAS, aluminosilicato de estroncio SAS, y mezclas de los mismos, estando dicha matriz reforzada con refuerzos de óxido de metal o de metaloide.

10

La invención se refiere además al procedimiento para preparar este material compuesto.

15

El material compuesto de acuerdo con la invención tiene una aplicación particular en el campo aeronáutico o aeroespacial, por ejemplo para la fabricación de radomos.

El campo técnico de la invención puede, en general, definirse como el de los materiales compuestos con matriz de aluminosilicato, y en particular con matriz de aluminosilicato de bario.

20

El aluminosilicato de bario tiene la fórmula $BaAl_2Si_2O_8$ y también se designa generalmente con la abreviatura BAS.

Estado de la técnica anterior

25

El BAS se describe en la bibliografía en dos formas cristalinas principales, concretamente: la forma celsiana o monoclinica y la hexacelsiana (estructura hexagonal celsiana) o forma hexagonal. También existe una estructura ortorrómbica menor.

30

La forma monoclinica es estable hasta 1590 °C y tiene un bajo coeficiente de dilatación térmica (de $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para su forma vitrocerámica [3] a $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ por su forma monolítica [4]).

Este bajo coeficiente de dilatación térmica hace que esta forma monoclinica sea compatible con materiales tales como SiC o Si_3N_4 [5]. Sin embargo, es la forma hexagonal la que se forma principalmente en condiciones normales, sin adiciones del tipo Sr, Ca, Mg y Li.

35

La forma hexacelsiana, hexagonal es estable entre 1590 °C y 1750 °C y se vuelve metaestable entre 300 °C y 1590 °C.

40

Esta forma hexagonal tiene un coeficiente de dilatación mucho más grande ($8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), y por lo tanto no es compatible con los refuerzos antes mencionados.

Además, la forma hexacelsiana tiene un polimorfismo de alrededor de 300 °C. La red pasa de una estructura hexagonal a una estructura ortorrómbica con una variación en el volumen del orden del 3 %.

45

Como resultado, la forma hexagonal es una fase indeseable y su uso en materiales compuestos no está permitido.

Sin embargo, es posible hacer un templado para congelar la estructura hexagonal [6].

50

Los materiales compuestos con matriz de BAS tienen la ventaja de las buenas propiedades eléctricas [1] de la matriz de BAS y su naturaleza refractaria, en particular con una temperatura de fusión de hasta 1750 °C.

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del BAS, se introducen convencionalmente fibras de SiC o de C en el material durante su elaboración.

55

Sin embargo, aunque estas fibras realmente mejoran las propiedades mecánicas, hacen que el material sea eléctricamente conductor.

Si uno está interesado en los materiales compuestos con matriz de BAS reforzados con fibra de carbono, los documentos [7] y [8] muestran la posibilidad de obtener materiales compuestos de fibra de carbono cortas.

60

El protocolo de producción consiste en mezclar polvos de óxidos con fibras de carbono, formando una barbotina, luego, después del secado, sinterizar el conjunto mediante prensado en caliente unidireccional durante 1 hora a 20 MPa a una temperatura de entre 1300 °C y 1700 °C. La tensión máxima en flexión a la rotura obtenida es de 200 MPa para el 30 % de las fibras (100 MPa para el BAS monolítico [9]). Durante la elaboración también se introducen polvos de zirconio.

65

Además del hecho de que las fibras de carbono hacen que el material compuesto obtenido sea eléctricamente conductor, se produce difusión en la interfaz entre los óxidos y las fibras de carbono porque se sabe que el carbono cementa los óxidos.

5 Existen numerosos trabajos sobre materiales compuestos con matriz de BAS reforzada con fibras de SiC.

De hecho, los coeficientes de dilatación del BAS monoclinico y la fibra de SiC son casi idénticos, es decir, $4,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para BAS [4] monoclinico y de $3,5$ a $4,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para la fibra de SiC.

10 Con respecto a los procedimientos de preparación de estos materiales compuestos con matriz de BAS reforzados con fibra de SiC, existe una distinción entre los procedimientos que utilizan la denominada vía "vitrocerámica" y los procedimientos que utilizan la denominada vía de los "polvos sinterizados".

15 Los procedimientos que utilizan la denominada vía "vitrocerámica" implican matrices de vitrocerámica, es decir, vidrios en los que un tratamiento térmico consistente en niveles de temperatura permite germinar y luego crecer fases cristalizadas en una cantidad más o menos importante dentro del vaso.

20 En los procedimientos que usan la denominada vía de los "polvos sinterizados", la matriz se produce directamente por medio de polvos sinterizados.

La vía "vitrocerámica" se utiliza a menudo porque garantiza una buena capacidad de densificación del flujo viscoso en el estado del vidrio entre las fibras y el refuerzo, y la posibilidad de cristalización después, permite aumentar la resistencia mecánica y controlar la temperatura

25 Por lo tanto, el documento [10] propone un procedimiento para producir un material compuesto vitrocerámico con BAS de estructura monoclinica reforzado por fibras continuas de SiC producidas por deposición de vapor químico, CVD.

30 Este procedimiento en dos etapas consiste en realizar mediante la técnica de vertido en cinta, bloques vitrocerámicos constituidos por un vidrio con la inclusión de cristalitas de BAS monoclinico y luego alternar estos bloques con fibras de SiC. Después de repetir la operación varias veces, el material se presiona mediante presión en caliente unidireccional entre 1250°C y 1500°C .

35 Otros dos documentos usan las mismas fibras de SiC y el mismo procedimiento, pero con matrices de diferentes naturalezas químicas.

El primero de estos documentos [11] utiliza una matriz vitrocerámica de aluminosilicato de bario y estroncio (BSAS). El estroncio permite estabilizar el BAS en su forma monoclinica [12]. El segundo de estos documentos [13] utiliza una matriz vitrocerámica de aluminato de estroncio (SAS).

40 El documento [14] utiliza una matriz vitrocerámica de BAS que contiene calcio.

45 La matriz se compone esencialmente de aluminosilicato de bario BAS en forma celsiana monoclinica, con una relación molar $\text{BaO}/(\text{BaO} + \text{CaO})$ de entre 25 % y 55 %. Esta relación permite ajustar el coeficiente de dilatación de la matriz con respecto a la fibra utilizada. El rango de coeficiente de dilatación de la matriz oscila entonces entre $4,2 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ y $3,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, mientras que el coeficiente de dilatación de la fibra de SiC oscila entre $3,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ y $4,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, dependiendo de la naturaleza de la fibra elegida y el procedimiento utilizado para su preparación. Como resultado, no hay tensiones mecánicas debidas al enfriamiento.

50 La vía del "polvo sinterizado" se describe en particular en el documento [2], que presenta un material compuesto con una matriz de BSAS ($0,75\text{BaO}-0,25\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) monoclinico, y fibras de SiC "Hi-Nicalon[®]" recubiertas con BN y SiC.

55 El BN depositado por CVD actúa en este caso como interfase débil, fusible mecánica, con un espesor de aproximadamente $0,4 \mu\text{m}$. El SiC que cubre el BN también es depositado por CVD, tiene un espesor de $0,3 \mu\text{m}$ y sirve como una barrera de difusión.

60 El procedimiento de preparación este material compuesto consiste en preparar una barbotina, que comprende un aglutinante y un plastificante, con polvo de BSAS previamente sintetizado, depositar la barbotina en un hilo de fibras de SiC recubierto con BN y después con SiC por CVD y después enrollar este cable en un mandril.

Después del secado, las placas de alambre recubiertas de barbotina se cortan, luego se apilan, se liberan y se sinterizan en una prensa unidireccional caliente.

65 El material compuesto obtenido contiene 42 % en volumen de fibras de SiC. La tensión a la rotura observada es del orden de 400 a 470 MPa (comparado con 100 MPa del BAS monolítico [9]), el módulo de Young es 165 GPa

(comparado con 138 GPa del BAS).

Por otra parte, existen materiales compuestos con matriz de alúmina reforzados con fibras de alúmina.

5 El documento [15] presenta un procedimiento que permite la densificación en líquido de una textura de refuerzo fibroso de alúmina o SiC mediante una matriz de alúmina.

10 El procedimiento comprende una etapa de impregnación de la textura fibrosa con un precursor fluido de alúmina, una resina termoplástica y polvo de alúmina submicrométrico. El conjunto presiona en caliente. En este documento, la matriz es exclusivamente de alúmina y no de BAS.

15 El documento US-A1-2008/0283465 se refiere a un cuerpo cerámico poroso que comprende un sustrato fibroso que comprende una pluralidad de fibras que tienen un primer coeficiente de dilatación térmica; y un sistema de unión que tiene un segundo coeficiente de dilatación térmica menor que el primer coeficiente de dilatación térmica.

El sistema de unión une una porción de al menos dos fibras de la pluralidad de fibras para formar el cuerpo cerámico poroso.

20 El sistema de unión se puede formar, por ejemplo, con aluminosilicato de bario o aluminosilicato de estroncio.

El material de este documento no incluye una matriz de aluminosilicato ni incluye refuerzos de óxido de metal o de metaloide que refuercen esta matriz.

25 Por lo tanto, a la vista de lo anterior, existe la necesidad de un material compuesto con matriz de aluminosilicato, en particular aluminosilicato de bario "BAS", reforzada con refuerzos que, aunque tienen las buenas propiedades eléctricas y refractarias, propias de la matriz de BAS, no tiene las desventajas debido a los refuerzos utilizados hasta ahora en estos materiales compuestos con el fin de mejorar las propiedades mecánicas.

30 Este material compuesto con matriz de aluminosilicato, especialmente aluminosilicato de bario "BAS" reforzada debe tener excelentes propiedades mecánicas y, ventajosamente, ser denso y estar exento de grietas.

Además, existe la necesidad de un procedimiento para preparar dicho material.

35 El propósito de la presente invención es, entre otros, satisfacer estas necesidades.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un material compuesto con matriz de aluminosilicato, en particular aluminosilicato de bario "BAS", reforzada, que no tenga los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los materiales compuestos de la técnica anterior y que resuelva los problemas de los materiales de la técnica anterior.

40

Descripción de la invención

45 Este y otros objetivos se consiguen de acuerdo con la invención mediante un material compuesto que consiste en una matriz de al menos un aluminosilicato seleccionado entre aluminosilicato de bario BAS, aluminosilicato de bario y estroncio BSAS, aluminosilicato de estroncio SAS, y mezclas de los mismos, reforzada con refuerzos de al menos un óxido de metal o de metaloide cuyo coeficiente de dilatación es próximo al del al menos un aluminosilicato.

Preferiblemente, la matriz es (exclusivamente) de aluminosilicato de bario BAS.

50 Por coeficiente de dilatación "cercano" dentro del significado de la invención, se entiende generalmente que el coeficiente de dilatación de al menos un aluminosilicato, tal como aluminosilicato de bario BAS, y el coeficiente de dilatación del al menos un óxido de metal o de metaloide no difieren en más del 30 %, preferiblemente no más del 10 %.

55 El aluminosilicato de bario BAS puede comprender mayoritariamente BAS de estructura hexagonal, en cuyo caso los refuerzos son ventajosamente de alúmina.

60 O bien, el aluminosilicato de bario BAS puede comprender mayoritariamente BAS de estructura monoclinica, en cuyo caso los refuerzos son preferiblemente de sílice y/o mullita.

Ventajosamente, los refuerzos en al menos un óxido de metal o de metaloide están en una o más forma(s) seleccionada(s) entre partículas, tales como fibras largas, fibras cortas también llamadas bigotes o *whiskers* y tejidos de fibras.

65 Ventajosamente, la matriz representa del 99 % al 50 % en peso del material, y los refuerzos representan del 1 % al 50 % en peso del material.

Generalmente, el material compuesto de acuerdo con la invención es un material denso con una densidad del 80 % al 100 % de la densidad teórica.

5 El material compuesto de acuerdo con la invención, con una matriz de aluminosilicato tal como BAS y refuerzos de óxido, nunca se ha descrito en la técnica anterior, como se representa en particular por los documentos citados anteriormente.

10 El material compuesto de acuerdo con la invención consiste enteramente en óxidos, ya que tanto la matriz como los refuerzos están hechos de óxidos. Por lo tanto, se puede decir que el material según la invención se comporta como un único material, un único material, monolítico. Por lo tanto, el material compuesto de acuerdo con la invención tiene excelentes propiedades, especialmente mecánicas, pero también eléctricas y térmicas, y estas propiedades son generalmente superiores a las de los materiales compuestos con matriz de aluminosilicato, por ejemplo matriz de BAS, SBAS, o SAS, reforzada con refuerzos que no son de óxidos, como refuerzos de C o SiC.

15 Los refuerzos del material de acuerdo con la invención que están hechos de óxidos de metal o de metaloide no son conductores, a diferencia de los materiales compuestos de refuerzos de C o SiC de la técnica anterior. Por lo tanto, se supera uno de los principales inconvenientes de los materiales compuestos de la técnica anterior con refuerzos de C o SiC.

20 Además, de acuerdo con la invención, el coeficiente de dilatación del aluminosilicato tal como el aluminosilicato de bario BAS y el coeficiente de dilatación del al menos un óxido de metal o de metaloide son similares.

25 Como resultado, el material compuesto de acuerdo con la invención es denso, y en el sentido del material compuesto según la invención no se produce dilatación diferencial que conduzca a agrietamiento.

En otras palabras, el material compuesto de acuerdo con la invención debido en particular a la compatibilidad de los coeficientes de dilatación del aluminosilicato tales como BAS y los refuerzos de óxido es denso y no presenta grietas.

30 El material compuesto de acuerdo con la invención puede comprender, en particular, una matriz de BAS hexagonal, aunque hasta ahora se había considerado que esta forma hexagonal de BAS era indeseable y que debía evitarse en tales materiales.

35 Dado que la forma hexagonal del BAS es estable en el intervalo de temperatura de 1590 °C a 1750 °C, el material compuesto de acuerdo con la invención, aunque tiene una matriz de BAS hexagonal es particularmente adecuado para aplicaciones en las que la temperatura de trabajo está dentro de estos rangos altos.

En el caso donde la matriz es de BAS hexagonal, el refuerzo es ventajosamente alúmina.

40 La alúmina tiene la particularidad de tener un alto punto de fusión de 2050 °C, pero su permitividad es más alta que la del BAS (de 9,2 a 10 GHz para el Al_2O_3 frente a 6,1 a 5 GHz para el BAS).

En el caso en el que la matriz es de BAS monoclinico, el refuerzo es ventajosamente de sílice o mullita.

45 De hecho, BAS es un compuesto de fusión adecuado a 1750 ± 10 °C y es el único en equilibrio con el sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3).

Su equilibrio con la sílice y la alúmina hace que sea útil usar estos materiales como refuerzo.

50 La sílice o la alúmina no reacciona con la matriz durante su uso o durante la fabricación del compuesto.

Se favorecen los mecanismos de desviación de las grietas y, por lo tanto, se mejora la tenacidad.

55 Además, las fibras de óxido del tipo Al_2O_3 , SiO_2 o mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$) están comercializadas.

En conclusión, el material compuesto de acuerdo con la invención no presenta las desventajas de los materiales compuestos con matriz de BAS reforzada de la técnica anterior, y proporciona una solución a los problemas planteados por estos materiales.

60 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar el material compuesto como se describió anteriormente, en el que se llevan a cabo las siguientes etapas sucesivas:

65 a) poner en contacto un polvo de al menos un aluminosilicato seleccionado de aluminosilicato de bario BAS, aluminosilicato de bario y estroncio BSAS, aluminosilicato de estroncio SAS y mezclas de los mismos con refuerzos hechos de al menos un óxido de metal o de metaloide cuyo coeficiente de dilatación es cercano al de dicho al menos un aluminosilicato;

- b) sinterizar el polvo de al menos un aluminosilicato y refuerzos hechos de al menos un óxido de metal o de metaloide mediante un procedimiento de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado;
- c) enfriar el polvo y los refuerzos sinterizados;
- d) recuperar el material compuesto.

5

Preferiblemente, el polvo de al menos un aluminosilicato es polvo de aluminosilicato de bario BAS.

El aluminosilicato de bario BAS puede comprender mayoritariamente en peso BAS de estructura hexagonal.

10 Ventajosamente, el polvo de BAS, en el caso en el que comprende mayoritariamente en peso BAS de estructura hexagonal, se prepara llevando a cabo las siguientes etapas sucesivas:

- mezclar el polvo de BaCO_3 y el polvo de SiO_2 en una relación molar de 1 BaCO_3 por 2 SiO_2 ;
- secar y después sinterizar la mezcla del polvo de BaCO_3 y del polvo de SiO_2 , obteniéndose un compuesto que
15 consiste mayoritariamente en el compuesto BaSi_2O_5 ;
- triturar el compuesto que consiste mayoritariamente en BaSi_2O_5 , obteniéndose un polvo de dicho compuesto que consiste mayoritariamente en BaSi_2O_5 ;
- mezclar el polvo del compuesto que consiste mayoritariamente en BaSi_2O_5 y el polvo de Al_2O_3 en una relación molar de 1 BaSi_2O_5 por 1 Al_2O_3 ;
- secar y después sinterizar la mezcla del polvo del compuesto que consiste mayoritariamente en BaSi_2O_5 y el
20 polvo de Al_2O_3 y triturar la mezcla sinterizada, obteniéndose un polvo de BAS, que comprende mayoritariamente BAS de estructura hexagonal.

25 Cuando el aluminosilicato de bario BAS contiene mayoritariamente en peso BAS de estructura hexagonal, los refuerzos son ventajosamente de alúmina.

O, bien, el aluminosilicato de bario BAS puede comprender mayoritariamente en peso BAS de estructura monoclinica en cuyo caso los refuerzos son ventajosamente de sílice y/o mullita.

30 Ventajosamente, los refuerzos hechos de al menos un óxido de metal o de metaloide están en una o más formas seleccionadas entre las partículas tales como fibras largas, y fibras cortas también llamadas bigotes o *whiskers*; y tejidos de fibra.

35 En una realización, durante la etapa a), se prepara una mezcla del polvo de al menos un aluminosilicato, tal como polvo de aluminosilicato de bario, y partículas de al menos un óxido de metal o de metaloide

En otra realización, durante la etapa a), se impregna un tejido de fibras con al menos un óxido de metal o de metaloide mediante una barbotina del polvo de al menos un aluminosilicato, tal como polvo de aluminosilicato de bario.

40

Un procedimiento para la preparación de un material compuesto con matriz de aluminosilicato, tal como BAS, y refuerzos de óxido nunca se ha descrito en la técnica anterior.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención permite por primera vez, sorprendentemente, la preparación de tal material compuesto con matriz de aluminosilicato, tal como BAS y con refuerzos de óxido.

El uso de la técnica "SPS" para preparar dicho material compuesto nunca se ha descrito ni sugerido en la técnica anterior como se ha descrito anteriormente.

50 Aunque algunos documentos tratan de la sinterización de polvos, ninguno de ellos usa la "SPS" como medio de sinterización.

Es precisamente el uso de la técnica "SPS" lo que, sorprendentemente, permite obtener el material compuesto denso, no fisurado, con matriz de aluminosilicato tal como BAS, y refuerzos de óxido de acuerdo con la invención.

55

Parece que solo el procedimiento según la invención permite obtener un compuesto de matriz de aluminosilicato, tal como BAS, y con refuerzos de óxido, denso y no fisurado.

60 La técnica de "SPS" utilizada de acuerdo con la invención garantiza una sinterización muy rápida que permite congelar las fases de alta temperatura, y en particular la fase de alta temperatura hexagonal, hexacelsiana, metaestable del BAS.

65 El procedimiento de acuerdo con la invención permite por primera vez preparar un material compuesto con matriz de BAS hexagonal estabilizado aunque hasta ahora se haya considerado que esta forma hexagonal de BAS es indeseable en tales materiales.

La forma hexagonal del BAS tiene la particularidad de tener el mismo coeficiente de dilatación que la alúmina y, por lo tanto, preferiblemente se usará con refuerzos hechos de este óxido.

Breve descripción de los dibujos

5 Otras características y ventajas de la invención surgirán más claramente al leer la descripción que sigue, dada a modo de ilustración y sin limitación con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

- 10 – La figura 1 es una vista esquemática en sección vertical de un aparato de SPS ilustrativo para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.
- La figura 2 es un gráfico que muestra un ciclo térmico utilizado en la etapa de sinterización por SPS del procedimiento de acuerdo con la invención.

15 En abscisas se indica el tiempo (en minutos) y en ordenadas se indica la temperatura (en °C).

- La figura 3 es un difractograma obtenido durante el análisis de XRD (difracción de rayos X en polvo) de una pastilla constituida por una mezcla de polvos de BaCO₃ y SiO₂ que se han sometido a un primer tratamiento térmico de sinterización con un palier a 1150 °C durante 4 horas en un horno tubular.

20 En abscisas se indica 2 Theta (en grados de ángulo) y en ordenadas se indica Lin (en trazos).

- La figura 4 muestra una micrografía realizada con un microscopio electrónico de barrido de un corte, de una pastilla que consiste en una mezcla de polvos de BaCO₃ y SiO₂ habiéndose sometido a un tratamiento térmico de sinterización con un palier a 1150 °C durante 4 horas en un horno tubular.

25 La escala que se muestra en la figura 4 representa 5 µm.

- La figura 5 es un difractograma obtenido durante el análisis por XRD de una pastilla obtenida después de un segundo tratamiento de sinterización en un horno tubular con un palier a 1200 °C durante 6 horas.

30 En abscisas se indica 2 Theta (en °) y en ordenadas se indica Lin (de cortes).

- La figura 6 muestra una micrografía realizada con un microscopio electrónico de barrido de un corte de una pastilla después de un segundo tratamiento de sinterización en un horno tubular con un palier a 1200 °C durante 6 horas.

35 La escala que se muestra en la figura 6 representa 5 µm.

- 40 – La Figura 7 muestra una micrografía realizada con un microscopio electrónico de barrido de un material compuesto con matriz de BAS reforzada con fibra de alúmina, preparado por sinterización por SPS a una temperatura de 1000 °C durante 5 minutos.

La escala mostrada en la figura 7 representa 30 µm.

- 45 – La figura 8 muestra una micrografía realizada con un microscopio electrónico de barrido de un material compuesto con matriz de BAS reforzada con fibra de alúmina, preparado por sinterización por SPS a una temperatura de 1200 °C durante 5 minutos.

50 La escala que se muestra en la figura 8 representa 30 µm.

- La Figura 9 muestra una micrografía realizada con un microscopio electrónico de barrido con un aumento de 200 de un material compuesto con matriz de BAS reforzada con fibra de alúmina, preparado por sinterización por SPS a una temperatura de 1200 °C durante 5 minutos.

55 La escala que se muestra en la figura 9 representa 200 µm.

- La figura 10 muestra una micrografía realizada con un microscopio electrónico de barrido con un aumento de 6000 de un material compuesto con matriz de BAS reforzada con fibra de alúmina, preparado por sinterización por SPS a una temperatura de 1200 °C durante 5 minutos.

60 La escala mostrada en la figura 10 representa 5 µm.

- La Figura 11 es un difractograma obtenido durante el análisis por XRD del núcleo de un material compuesto con matriz de BAS reforzada con fibra de alúmina, preparado por sinterización por SPS a una temperatura de 1200 °C durante 5 minutos.

65

En la abscisa se indica 2 Theta (en °) y en ordenadas se indica Lin (de cortes).

- La figura 12 es un difractograma obtenido durante el análisis XRD de una pastilla constituida por los tres polvos de BaCO₃, Al₂O₃ y SiO₂ después de sinterización por SPS a 1000 °C durante 5 minutos.

5

En abscisas se indica 2 Theta (en °) y en ordenadas Lin (de cortes).

- La figura 13 muestra micrografía realizada con un microscopio electrónico de barrido de un corte de una pastilla constituida por los tres polvos de BaCO₃, Al₂O₃ y SiO₂ después de la sinterización por SPS a 1000 °C durante 5 minutos.

10

La escala mostrada en la figura 13 representa 5 µm.

- La figura 14 es un difractograma obtenido durante el análisis de XRD de una pastilla constituida por los tres polvos de BaCO₃, Al₂O₃ y SiO₂, siendo el polvo de SiO₂ más grueso y el polvo de Al₂O₃ más fino, después de sinterización por SPS a 1000 °C durante 5 minutos.

15

En abscisas se indica 2 Theta (en °) y en ordenadas Lin (de cortes).

- La figura 15 muestra una micrografía realizada con un microscopio electrónico de barrido de un corte de una pastilla constituida por los tres polvos de BaCO₃, Al₂O₃ y SiO₂, siendo el polvo de SiO₂ más grueso y el polvo de Al₂O₃ más fino, después de sinterización por SPS a 1000 °C durante 5 minutos

20

La escala mostrada en la figura 15 representa 10 µm.

25

- La figura 16 es un difractograma obtenido durante el análisis de XRD de una pastilla después de un tratamiento de recocido con un palier a 1150 °C durante 4 horas.

En abscisas se indica 2 Theta (en °) y en ordenadas se indica Lin (de cortes).

30

- La figura 17 muestra una micrografía realizada con un microscopio electrónico de barrido de una pastilla después de un tratamiento de recocido con un palier a 1150 °C durante 4 horas.

La escala que se muestra en la figura 17 representa 5 µm.

35

Descripción detallada de realizaciones particulares

La siguiente descripción se refiere más bien, por conveniencia, al procedimiento de preparación del material compuesto de acuerdo con la invención, pero es obvio que también contiene enseñanzas que se aplican al material compuesto de acuerdo con la invención.

40

La siguiente descripción también hace referencia a la preparación de un material compuesto cuya matriz está hecha solo de aluminosilicato, concretamente, BAS. Pero es obvio que esta descripción puede ser adaptada fácilmente por los expertos en la materia, para permitir la preparación de un material compuesto cuya matriz es, en general, al menos de un aluminosilicato seleccionado de aluminosilicato de bario BAS, aluminosilicato de bario y estroncio BSAS, aluminosilicato de estroncio SAS y mezclas de los mismos.

45

En la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, se pone en contacto un polvo de aluminosilicato de bario BAS con refuerzos hechos de al menos un óxido de metal o de metaloide cuyo coeficiente de dilatación es cercano al del aluminosilicato de bario.

50

El polvo de aluminosilicato de bario BAS puede comprender mayoritariamente BAS de estructura hexagonal.

Por "mayoritariamente", generalmente se entiende que el polvo de BAS comprende más de 50 % en peso, preferiblemente más de 80 % en peso de BAS de estructura hexagonal, más preferiblemente 100 % en peso de BAS de estructura hexagonal.

55

El resto del polvo de BAS puede comprender minoritariamente, una o más impurezas seleccionadas, por ejemplo, de alúmina, sílice y silicatos de bario tales como Ba₅Si₈O₂₁ y Ba₃Si₅O₁₃.

60

Como se explica a continuación, cuando el polvo de BAS comprende mayoritariamente BAS de estructura, entonces los refuerzos son alúmina.

O bien, el polvo de aluminosilicato de bario BAS puede comprender mayoritariamente BAS de estructura monoclinica.

65

Por "mayoritariamente", generalmente se entiende que el polvo de BAS comprende más de 50 % en peso, preferiblemente más de 80 % en peso de BAS de estructura monoclinica, más preferiblemente 100 % en peso de BAS de estructura monoclinica.

5 Como se explica a continuación, cuando el polvo de BAS comprende mayoritariamente BAS de estructura monoclinica, los refuerzos son entonces de sílice y/o mullita.

El polvo de aluminosilicato de bario puede estar constituido por partículas de cualquier forma, por ejemplo de forma esférica o esferoidal.

10 La media del tamaño, definido por su dimensión más grande, de las partículas de aluminosilicato de bario es generalmente de 10 nm a 100 micrómetros, preferiblemente de 1 micrómetro a 10 micrómetros.

15 Se ha desarrollado de acuerdo con la invención un modo operativo, protocolo, nuevo que permite obtener un polvo de BAS que comprende mayoritariamente BAS de estructura hexagonal.

Este modo operativo, protocolo, que ya se ha descrito anteriormente, consiste en hacer reaccionar sucesivamente y no todos a la vez, los compuestos $BaCO_3$, Al_2O_3 y SiO_2 [16].

20 Por lo tanto, este modo operativo comprende las siguientes etapas sucesivas:

(1) mezclar el polvo de $BaCO_3$ y el polvo de SiO_2 en una relación molar de 1 $BaCO_3$ por 2 SiO_2 .

Esta mezcla puede prepararse por vía húmeda en un líquido como el etanol.

25 Por lo tanto, será posible, por ejemplo, mezclar el polvo de $BaCO_3$ y el polvo de SiO_2 durante por ejemplo 30 minutos en un líquido tal como etanol, en un molino tal como un molino RETSCH (molino de bolas) de WC.

(2) secar y después sinterizar la mezcla de polvo de $BaCO_3$ y de polvo de SiO_2 .

30 Este secado y sinterización se puede llevar a cabo durante un período de 1 a 10 horas, por ejemplo 4 horas, a una temperatura de 1000 °C a 1400 °C, por ejemplo 1150 °C, por ejemplo en aire, en un aparato tal como un horno tubular. Al final de este paso, se obtiene una mezcla sinterizada del polvo de $BaCO_3$ y del polvo de SiO_2 , constituido mayoritariamente en moles (composición química), de $BaSi_2O_5$. Este compuesto se tritura a continuación durante un período de 10 minutos a 2 horas, por ejemplo, durante un período de 1 hora. Esta molienda se puede llevar a cabo en un líquido como el etanol.

Se puede utilizar, por ejemplo, un molino RETSCH (molino de bolas) de WC.

35 (3) mezclar el producto obtenido al final de la etapa (2) con polvo de Al_2O_3 en una relación molar de 1 $BaSi_2O_5$ por 1 Al_2O_3 .

Esta mezcla puede prepararse por vía húmeda en un líquido como el etanol.

40 Por lo tanto, será posible, por ejemplo, mezclar la mezcla sinterizada con el polvo de Al_2O_3 durante, por ejemplo, 30 minutos en un líquido tal como el etanol, en un molino tal como un molino RETSCH (molino de bolas) de WC.

(4) secar la mezcla obtenida y después sinterizar al final de la etapa (3).

Este secado y sinterización se pueden llevar a cabo durante un período de 1 a 10 horas, por ejemplo, 6 horas, a una temperatura de 1000 °C a 1400 °C, por ejemplo 1200 °C, por ejemplo en aire, en un aparato tal como un horno tubular.

45 El producto obtenido al final de esta etapa está constituido mayoritariamente, es decir, más del 50 %, o incluso más del 80 % en peso de BAS hexagonal. Sin embargo, aún queda alúmina y silicato de bario, pero estas fases secundarias no son inaceptables para el resto del procedimiento.

50 Este producto, obtenido al final de la etapa (4), se muele durante un período de 1 minuto a 2 horas, por ejemplo, durante un período de 1 hora.

Se obtiene así un polvo constituido mayoritariamente por BAS hexagonal.

Esta molienda se puede llevar por vía húmeda en un líquido como el etanol.

55 Se puede usar, por ejemplo, un molino RETSCH (molino de bolas) de WC.

Debe observarse que extendiendo la duración del segundo tratamiento térmico de la etapa (4), por ejemplo, hasta una duración de 6 horas a 20 horas, por ejemplo 10 horas, es posible reducir la cantidad de fases secundarias.

60 Cuando se desea usar BAS monoclinico y no BAS hexagonal, un tratamiento térmico prolongado, por ejemplo, de 1 hora a 10 horas de duración, a baja temperatura, por ejemplo, a 300 °C, permite transformar el BAS hexagonal en BAS monoclinico

65 Dicho óxido de metal o de metaloide se puede elegir entre alúmina, sílice y mullita.

De acuerdo con la invención, el aluminosilicato de bario BAS y el al menos un óxido de metal o de metaloide tienen coeficientes de dilatación “cercaños”.

5 Para los fines de la invención, el término “cercaño” significa generalmente que el coeficiente de dilatación del aluminosilicato de bario BAS y el coeficiente de dilatación de al menos un óxido de metal o de metaloide no difieren en más del 30 %, preferiblemente no más del 10 %.

10 Los expertos en la materia pueden determinar fácilmente, entre los óxidos de metal o de metaloide, cuáles son los óxidos de metales o de metaloides que respetan esta condición en cuanto al coeficiente de dilatación y que, por lo tanto, pueden usarse en el material de acuerdo con la invención.

El BAS de estructura hexagonal tiene un coeficiente de dilatación térmica de $8,10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, por lo tanto, será compatible con la alúmina que tiene un coeficiente de dilatación cercaño a $8,10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

15 El BAS de estructura monoclinica tiene un coeficiente de dilatación térmica de $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ en su forma vitrocerámica, $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ en su forma monolítica (estas dos formas se pueden usar), por lo tanto, será más compatible con sílice o mullita.

20 En una realización, en la etapa a), se prepara una mezcla del polvo de aluminosilicato de bario y partículas de al menos un óxido de metal o de metaloide.

Estas partículas pueden tener cualquier forma.

25 Pueden ser, por ejemplo, granos de forma esférica o esferoidal, fibras largas o fibras cortas también llamadas bigotes o *whiskers*.

Las fibras generalmente tienen una sección transversal circular o casi circular.

30 Las fibras largas son generalmente de 100 micrómetros a 10 mm de longitud y de 3 a 20 micrómetros de diámetro.

Las fibras cortas, los bigotes o *whiskers* generalmente varían en longitud de 0,5 micrómetros a menos de 100 micrómetros (es decir, de 0,5 micrómetros a 100 micrómetros, excluyendo 100 micrómetros) y un diámetro de 0,5 micrómetros a 3 micrómetros.

35 Por lo tanto, es posible, por ejemplo, usar fibras de alúmina con un diámetro de 10 μm y una longitud después del corte de aproximadamente 1 mm.

40 Generalmente, se eliminan primero las enzimas de las fibras de alúmina, por ejemplo mediante tratamiento térmico en un horno a 500 $^{\circ}\text{C}$ en aire.

Dichas fibras generalmente se pueden adquirir en la empresa 3M[®] con la denominación NEXTEL.

45 La mezcla del polvo de aluminosilicato de bario, por ejemplo, polvo de BAS hexagonal, y de partículas de al menos un óxido de metal o de metaloide, por ejemplo fibras de alúmina, se puede obtener mediante cualquier procedimiento de mezcla conocido.

Esta mezcla puede prepararse por vía húmeda en un líquido como el etanol.

50 Por lo tanto, será posible, por ejemplo, llevar a cabo esta mezcla durante un período de 0,5 minutos a 60 minutos, por ejemplo de 1 minuto, en un líquido tal como etanol, en un molino como, por ejemplo, un molino RETSCH (molino de bolas) de WC.

55 En otra realización, en la etapa a), el contacto se lleva a cabo impregnando un tejido de fibras de al menos un óxido de metal o de metaloide mediante una barbotina del polvo de aluminosilicato de bario. En otras palabras, en esta realización, el refuerzo es un refuerzo fibroso que consiste en fibras largas tejidas.

La sinterización del polvo de aluminosilicato de bario y los refuerzos en al menos un óxido de metal o de metaloide se lleva a cabo a continuación por un procedimiento de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado.

60 La tecnología de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado (“*Spark Plasma Sintering*” o “SPS” en inglés) también se conoce con el nombre inglés de “*Field Activated Sintering Technique*” o “FAST” o incluso con el nombre de “sinterización flash”. Este procedimiento permite, en particular, la densificación rápida de los polvos.

65 El “SPS” es una técnica de sinterización que consiste en aplicar simultáneamente a la muestra de polvo a densificar una presión monoaxial e impulsos (“pulsos”) de corriente de alta intensidad que provocan un aumento en la temperatura de la muestra. La corriente se aplica en forma de trenes de impulsos de corriente, por ejemplo, de un

período de 3,2 ms, cuya intensidad puede alcanzar varios miles de amperios, por ejemplo, hasta 8000 A, o incluso 50000 A.

5 La corriente se aplica a la muestra por medio de un conjunto de placa y pistones de grafito, la mezcla de polvo de BAS y las partículas de al menos un óxido se inserta dentro de una matriz, camisa, peletizador o molde de grafito.

El conjunto constituido por la camisa, peletizador o molde, pistones y bandejas, es el único, en la cámara de vacío, que aumenta de temperatura.

10 Más exactamente, la figura 1 muestra el principio de funcionamiento de un aparato de SPS adecuado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, y sus órganos principales. La mezcla del polvo de BAS y las partículas de al menos un óxido (1) (o el tejido de fibra impregnado) se coloca en un molde, una camisa, una matriz, un granulador de grafito (2), entre dos pistones también de grafito (3). Se aplica una presión (4) a estos pistones (3) y se aplica una corriente continua (5) a los electrodos (6). La mezcla de polvo de BAS y partículas de al menos un
15 óxido (1), los pistones (3), la camisa de grafito (2) y una porción de los electrodos (6) se colocan dentro de una caja de vacío (7).

20 La temperatura se controla por medio de un pirómetro óptico que también controla la potencia eléctrica inyectada en el circuito.

La principal ventaja de la tecnología "SPS" es la de elevar la temperatura con un mínimo de energía calorífica y densificar la mezcla de polvo y partículas en tiempos relativamente cortos del orden de algunos minutos, por ejemplo de 5 a 10 minutos.

25 La velocidad de sinterización permite limitar los fenómenos de difusión y crecimiento granular, lo que tiene el efecto de preservar los tamaños de granos submicrométricos y las arquitecturas complejas como las de los materiales compuestos. Es posible alcanzar una densidad cercana al 100 %.

30 Se comienza generalmente por colocar la mezcla de polvo de BAS y partículas de al menos un óxido dentro del molde, la granuladora, la camisa, la matriz de grafito de la máquina, el dispositivo "SPS", descrito anteriormente.

35 Generalmente, se coloca una lámina de grafito flexible tal como el producto vendido con el nombre comercial de POPYEX[®] por Carbone Lorraine entre la mezcla de polvo y partículas y las paredes internas del molde y entre el polvo y los pistones. Esta hoja tiene la intención de evitar que los polvos reaccionen con el molde y los pistones y preservarlos.

El POPYEX[®] puede recubrirse en una de sus caras, es decir, la cara en contacto con la mezcla de polvo y partículas, con una capa de nitruro de boro BN.

40 El BN actúa como una barrera de difusión entre óxidos y el grafito.

El molde de grafito también se puede cubrir con un fieltro de grafito para limitar la radiación.

45 La granuladora, la matriz, la camisa, el molde de grafito y los pistones se colocan luego en la máquina SPS tal como la máquina descrita en la Figura 1.

50 La cámara de vacío se cierra y luego inicia la evacuación. Cuando se obtiene el vacío deseado, es decir, cuando la presión es generalmente inferior a 10 Pa, entonces puede comenzar la operación de sinterización por SPS propiamente dicha.

55 Se aplica una presión suficiente a dicha mezcla de polvo de BAS y partículas de al menos un óxido, y simultáneamente, se aplica una corriente eléctrica pulsada suficiente a dicha mezcla para elevar la temperatura de la pieza de trabajo hasta una temperatura suficiente para provocar la sinterización de la mezcla del polvo de BAS con partículas de al menos un óxido.

60 En otras palabras, cuando todo está en contacto (peletizador, pistones, mezcla), se puede generar una corriente eléctrica para crear el aumento de temperatura. En general, el amperaje máximo que puede soportar una matriz se relaciona en particular con su diámetro. Por lo tanto, para un diámetro de muestra de 8 mm, se puede aplicar 2000 A sin riesgo de dañar la matriz. Para diámetros más grandes, como 20 mm, se pueden aplicar 4000 A o más.

65 La corriente eléctrica pulsada aplicada generalmente es de 1 A a 50000 con el fin de crear un aumento de la temperatura hasta una temperatura (temperatura de palier) de entre 1000 °C y 2500 °C. La presión que se aplica al mismo tiempo corresponde a una fuerza aplicada de 0,01 MPa a 500 MPa.

Preferiblemente, la presión aplicada es de acuerdo con la invención generalmente de 1 a 200 MPa y la intensidad aplicada es preferiblemente de 500 a 8000 A. Preferiblemente, la presión es de 10 a 150 MPa, más preferiblemente

ES 2 685 711 T3

de 20 a 100 MPa, por ejemplo 40 MPa.

Preferiblemente, la intensidad es de 200 a 6000 A, más preferiblemente de 300 a 1000 A.

5 Los valores de presión e intensidad se seleccionan dentro de los rangos anteriores de modo que la temperatura de la mezcla en polvo del BAS y de las partículas de al menos un óxido aumenta a una temperatura (temperatura de palier) que permite sinterizar la mezcla de polvo de BAS y partículas de al menos un óxido y densificarlo, preferiblemente su densificación total.

10 Dicha temperatura es generalmente de 700 °C a 2000 °C, preferiblemente de 1000 °C a 1500 °C, más preferiblemente de 1100 °C a 1300 °C, por ejemplo 1200 °C.

15 El tiempo durante el cual se mantiene dicha temperatura (también llamada temperatura de palier), por ejemplo 1200 °C, duración que también se puede llamar duración o tiempo de palier, es de corta duración generalmente de 0 a 10 minutos, preferiblemente de 0 a 7 minutos, por ejemplo, 5 minutos.

Cuando el tiempo de palier es igual a 0, esto significa que la temperatura se eleva hasta la temperatura máxima y que la temperatura ambiente se reduce sin observarse una meseta.

20 Hay que tener en cuenta que esta duración de palier es en todos los casos muy bajo, en comparación con otros procedimientos de sinterización.

Tal tiempo de sinterización muy corto es particularmente ventajoso en el caso en el que el BAS es BAS hexagonal, porque permite "congelar" la fase metaestable, hexagonal y de alta temperatura del BAS.

25 Igualmente, se reducen el tiempo de ciclo de enfriamiento y el tiempo total del ciclo completo con enfriamiento.

30 Este tiempo de ciclo es, por ejemplo, de 10 a 30 minutos, especialmente de 20 a 22 minutos solamente, y el tiempo de ciclo completo es de aproximadamente una hora, lo que constituye otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención.

En general, es importante controlar el descenso en temperatura y presión para evitar el agrietamiento del material compuesto.

35 El enfriamiento del material generalmente se realiza de una manera no demasiado abrupta, como pueden entender los expertos en este campo de la técnica. Por lo tanto, generalmente se observará una velocidad de enfriamiento de generalmente 1 °C a 600 °C por minuto, por ejemplo, 10 °C a 100 °C/min, después del palier de temperatura.

40 Preferiblemente, el enfriamiento se lleva a cabo por rampas sucesivas que tienen pendientes diferentes, de modo que el enfriamiento se puede llevar a cabo, por ejemplo, de la siguiente manera: 45°C/min de la temperatura de palier a 600 °C; luego se enfría según la inercia de la máquina desde 600 °C hasta la temperatura ambiente.

45 Es obvio para los expertos en la técnica que el ciclo de temperatura-presión debe optimizarse para cada tipo de mezcla de polvo de BAS y partículas de al menos un óxido utilizada. Por otro lado, sean cuales sean los ascensos, los descensos o las duraciones de los palier en temperatura y presión, la simultaneidad de la temperatura y la presión es esencial para la buena sinterización de la mezcla de polvo de BAS y partículas de al menos un óxido.

50 Ventajosamente, los parámetros de temperatura y por tanto de intensidad, y de presión (o de fuerza aplicada, dependiendo la presión de la superficie de soporte de acuerdo con la conocida relación $P = F/S$), después de la temperatura ambiente y una presión de 0 MPa, no son aplicados drásticamente, de manera instantánea, sino que son elevados de manera progresiva desde la temperatura ambiente y una presión de 0 MPa.

55 Para la temperatura (gobernada por la intensidad), se realizará preferiblemente una elevación gradual con una rampa, o varias rampas que posiblemente tengan pendientes diferentes, estando estas rampas posiblemente separadas por paliers intermedios, para llegar a la temperatura máxima mencionada anteriormente, también llamada temperatura de palier o de sinterización.

60 La rampa o rampas de temperatura tienen preferiblemente una pendiente de 50 °C a 200 °C/min, por ejemplo 80 °C/min o 100 °C/min.

65 Para la presión, será posible, de la misma manera, ventajosamente lograr un aumento gradual con una rampa, o varias rampas que posiblemente tengan pendientes diferentes, estando estas rampas posiblemente separadas por paliers intermedios, para alcanzar la presión máxima indicada anteriormente, también llamada presión de carga o sinterización.

ES 2 685 711 T3

La rampa o rampas de presión generalmente tienen una pendiente de 1 MPa/min a 20 MPa/min, preferiblemente de 5 a 10 MPa/min.

5 El aumento de la temperatura y el aumento de la presión, ya sea progresivo o no, son preferiblemente simultáneos, concomitantes, con la misma duración.

Si se hacen varias rampas de presión y rampas de temperatura, las rampas de presión y temperatura correspondientes tienen preferiblemente la misma duración.

10 Al aplicar los parámetros de temperatura (y por lo tanto de intensidad) y/o presión (y por lo tanto de fuerza aplicada) de forma progresiva y no de manera brusca, repentina e instantánea, se evita someter el material a fuerzas demasiado fuertes, no habiendo que lamentar ninguna rotura del material.

15 A modo de ejemplo, un aumento de la temperatura desde la temperatura ambiente (generalmente de 20 °C a 25 °C) hasta 1000 °C se puede llevar a cabo de la siguiente manera (ver Figura 2; el ciclo de la figura 2, hasta 1000 °C, está de acuerdo con la invención, pero no proporciona el material más denso):

- temperatura ambiente a 570 °C: aproximadamente 5 minutos;
- 570 °C a 600 °C: aproximadamente 4 minutos;
- 20 – 600 °C a 1000 °C: aproximadamente 5 minutos;
- palier a 1000 °C: aproximadamente 5 minutos;
- enfriamiento desde 1000 °C hasta la temperatura ambiente: tiempo condicionado por la inercia térmica de la máquina, por ejemplo de 10 minutos a 30 minutos, en particular 15 minutos.

25 Durante el mismo tiempo, la presión cambia de la siguiente manera:

- de 0 a 3,2 kN, 40 MPa: aumento en 1 minuto;
- palier a 3,2 kN, 40 MPa: 20 minutos;
- descenso de 3,2 kN a 0 kN: 1 minuto.

30 A modo de ejemplo, un aumento de la temperatura desde la temperatura ambiente (generalmente de 20 °C a 25 °C), esta vez hasta 1200 °C, puede llevarse a cabo de la siguiente manera (este ciclo puede ser representado ajustando ligeramente la Figura 2):

- 35 – temperatura ambiente a 570 °C: aproximadamente 5 minutos;
- 570 °C a 600 °C: aproximadamente 4 minutos;
- 600 °C a 1200 °C: aproximadamente 7,5 minutos;
- palier a 1200 °C: aproximadamente 5 minutos;
- 40 – enfriamiento de 1200 °C a temperatura ambiente: la duración condicionada por la inercia térmica de la máquina, por ejemplo de 10 minutos a 30 minutos, en particular 20 minutos.

Durante el mismo tiempo, la presión cambia de la siguiente manera:

- de 0 a 3,2 kN, 40 MPa: aumento en 1 minuto;
- 45 – palier a 3,2 kN, 40 MPa: 22,5 minutos;
- descenso de 3,2 kN a 0 kN: 1 minuto.

50 La corriente se aplica en forma de series, trenes de impulsos (“pulsos”); donde cada serie, tren, consiste en un número fijo y ajustable de “pulsos”. Las series (trenes) están separadas entre sí por un tiempo durante el cual la corriente aplicada es cero.

55 En el procedimiento de acuerdo con la invención, generalmente se usan pulsos de 1 a 5 ms, por ejemplo de 3,3 ms de período, generalmente ensamblados por un tren de 1 a 15, por ejemplo, 12 pulsos, estando cada tren generalmente separado por 1 a 15 períodos, por ejemplo 2 períodos, de la duración (como 3,3 ms) anterior, sin corriente.

Es posible cambiar estos valores, pero la corriente debe mantener siempre la misma geometría, es decir: trenes de impulsos más o menos separados por períodos variables sin corriente.

60 El voltaje aplicado es de unos pocos voltios, generalmente de 1 a 8 voltios, preferiblemente de 2 a 7 voltios, generalmente de 3 voltios por 500 A.

Después de enfriar, generalmente a temperatura ambiente, por ejemplo de 20 °C a 25 °C, el material compuesto se recupera en el aparato “SPS”.

65

El material de acuerdo con la invención, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y resistencia a altas temperaturas, se puede aplicar en campos tan diversos como la aeronáutica, la industria aeroespacial, por ejemplo, para la fabricación de radomos, la industria química y de una manera general, en todas las áreas donde se requieren excelentes propiedades mecánicas a altas temperaturas.

5 La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos, dados a modo de ilustración no limitativa.

Ejemplos

10 Los ejemplos 2 a 4 son ejemplos que muestran que es preferible utilizar el protocolo establecido anteriormente para obtener con certeza un BAS hexagonal.

1. Materias primas utilizadas.

15 a. Alúmina (Al₂O₃).

El polvo de alúmina de referencia 265497 procede de SIGMA-ALDRICH. El d₅₀ las partículas es de 10 µm y su pureza es 99,7 %.

20 b. Sílice (SiO₂).

El polvo de sílice procede de SIGMA-ALDRICH, su referencia es S5631. Es SiO₂ en forma de cuarzo con una pureza cercana al 99 % y un tamaño de partícula comprendido entre 0,5 y 10 µm, de los cuales 80 % entre 1 y 5 µm.

25 c. Carbonato de bario (BaCO₃).

El polvo de carbonato de bario procede de SIGMA-ALDRICH, su referencia es 237108. Su tamaño de partícula promedio es de 5 µm y su pureza es superior al 99 %.

30 d. Fibras de alúmina (Al₂O₃).

Las fibras de alúmina Nextel 610[®] proceden de 3M[®], sirven como refuerzo para el material compuesto. Las enzimas de las fibras se eliminan previamente en un horno a 500 °C con aire. Tienen un diámetro de 10 µm y se cortan con un par de tijeras con una longitud de aproximadamente 1 mm.

35 2. Protocolo experimental.

a. Protocolo para mezclar polvos.

40 Los polvos se pesan en una báscula METTLER AE260 DeltaRange[®] en las proporciones indicadas en la Tabla 1.

Los polvos se colocan en mini tarros Retsch hechos de carburo de tungsteno (WC). Se añade 1 g de etanol a la mezcla de polvos. El etanol sirve como disolvente para la mezcla.

45 Dos bolas de 7 mm y cinco bolas de diámetro 3 mm de WC sirven como cuerpo de molienda para la mezcla.

Los mini tarros se cierran y luego se agitan durante 30 minutos a 25 Hz usando un molino vibratorio Retsch MM200. Una vez que se prepara la mezcla, la suspensión obtenida se vacía en un cristalizador y las mini jarras se enjuagan con etanol. El líquido de enjuague también se vierte en el cristalizador. El cristalizador se calienta (STUART CR162) a 100 °C para evaporar el etanol. Una vez que se elimina el etanol, el polvo se raspa usando una espátula de aluminio y se recoge en matraces.

Tabla 1: Cantidad de material para mezclar

	BaCO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Peso (g)	0,47	0,24	0,29
Mol (mg)	1	1	2

55 b. Preparación del polvo de BAS.

El BAS se sintetiza en un horno tubular de acuerdo con un protocolo de dos etapas.

60 La primera etapa consiste en mezclar los polvos de BaCO₃ y SiO₂ en una relación molar de 1 BaCO₃ por 2 SiO₂ y luego sinterizar la mezcla de polvos a 1150 °C en aire durante 4 horas en un horno tubular Carbolite.

La mezcla de polvos se convierte en BaSi₂O₅.

A continuación, en una segunda etapa, el compuesto BaSi_2O_5 se muele con el vibro-molino Retsch durante 1 h, luego se mezcla con alúmina con una relación molar de 1 BaSi_2O_5 por 1 Al_2O_3 . Esta nueva mezcla se sinteriza finalmente en un horno tubular Carbolite a 1200 °C en aire durante 6 horas.

- 5 Esta separación en dos etapas permite mejorar la cinética de reacción y, por lo tanto, promueve la aparición y la preponderancia del compuesto $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS).

c. Preparación del material compuesto de acuerdo con la invención

- 10 El BAS se tritura y se pulveriza usando el vibro-molino Retsch durante 2 horas.

El polvo de BAS y las fibras de refuerzo se mezclan durante un minuto solamente con el vibro-molino Retsch, para no dañar demasiado las fibras. El peso total de polvo y fibra se fija en 1 g, de los cuales 20 % son en peso de fibra. La mezcla se lleva a cabo en etanol líquido (aproximadamente 1 g).

- 15 d. Sinterización de la mezcla de polvo de BAS y las fibras mediante un procedimiento de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado ("*Spark Plasma Sintering*" o "SPS" en inglés).

- 20 La sinterización de la mezcla de polvo de BAS y fibras se lleva a cabo de acuerdo con la invención mediante un procedimiento de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado ("*Spark Plasma Sintering*" o "SPS" en inglés), o sinterización flash.

- El procedimiento de SPS se puede realizar con un dispositivo como el que se muestra en la Figura 1, ya descrito anteriormente.

- 25 Se corta una hoja de Papyex[®] (lámina de grafito) con las dimensiones internas del molde de grafito, luego se cubre opcionalmente parcialmente con BN, por ejemplo, mediante pulverización con una bomba de aerosol, y luego se enrolla y se coloca en este molde.

- 30 El émbolo de grafito inferior se inserta en el molde.

Se coloca un disco Papyex[®] del mismo tamaño que el émbolo en la parte inferior del molde.

- 35 La mezcla de polvo de BAS y fibras de refuerzo preparada como se ha descrito anteriormente se introduce por medio de una espátula en el molde de grafito.

Esta mezcla de polvo de BAS y fibras de refuerzo se cubre luego con otro disco de Papyex[®], y luego se inserta el émbolo superior de grafito.

- 40 Como ya se mencionó anteriormente, también es posible recubrir el Papyex[®] con una capa de nitruro de boro (BN). Este depósito se puede llevar a cabo, por ejemplo, pulverizando una parte de una sola cara de cada lámina, disco, usando una bomba de aerosol.

- 45 El molde de grafito finalmente se cubre con un fieltro de grafito para limitar la radiación y evitar una posible explosión del molde.

El molde se coloca en la máquina como se muestra en el diagrama de la Figura 1.

- 50 El recipiente se cierra primero y se inicia el vacío. Cuando el vacío alcanza unos pocos Pascal (menos de 10 Pa), la sinterización puede comenzar. La presión aplicada es 40 MPa y las rampas de temperatura son 80 °C/min entre 600 °C y 1000 °C o 1200 °C.

El ciclo de temperatura utilizado para 1000 °C se muestra en la Figura 2.

55 **Ejemplo 1**

En este ejemplo, se prepara un material compuesto según la invención.

- a. Preparación del BAS.

- 60 i. Primer tratamiento térmico, llevado a cabo a 1150 °C durante 4 h, en una mezcla de polvos BaCO_3 y SiO_2 .

Un primer tratamiento térmico se lleva a cabo con una mezcla de BaCO_3 (SIGMA-ALDRICH) y SiO_2 (SIGMA-ALDRICH) a 1150 °C durante 4 horas. El material sinterizado obtenido es muy blanco y bastante friable.

- 65 Además, las Figuras 3 y 4 muestran que la reacción entre SiO_2 y BaCO_3 no se ha completado.

Hay varias fases y el análisis EDS permite determinar los átomos que las constituyen.

Por lo tanto, sigue habiendo una cantidad no despreciable de SiO_2 que no reaccionando. La matriz está compuesta de un tercio de SiO_2 y dos tercios de una fase a base de Ba, Si y O. La sílice no se detecta en el difractograma de la Figura 3 porque debe estar en forma amorfa.

ii. Segundo tratamiento térmico, llevado a cabo a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas en una mezcla del material obtenido después del primer tratamiento térmico y un polvo de Al_2O_3 .

El material obtenido previamente, molido al final del primer tratamiento térmico se mezcla con Al_2O_3 (SIGMA-ALDRICH) luego el conjunto se trata con calor a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas.

El material sinterizado obtenido no es friable.

La micrografía de la Figura 6 indica la presencia de una fase correspondiente a BAS que representa más de la mitad del material (véase también el difractograma de la Figura 5).

Sin embargo, todavía hay partículas compuestas por átomos de aluminio y oxígeno. Estas partículas son alúmina residual. Hay una fase gris claro que no contiene aluminio. La reacción es por lo tanto incompleta. Además, es interesante observar la desaparición total de la sílice.

b) Preparación del material compuesto de acuerdo con la invención.

El BAS obtenido después del segundo tratamiento térmico descrito anteriormente se mezcla con fibras de alúmina y luego se sinteriza por SPS de acuerdo con el protocolo descrito anteriormente.

Los ensayos de sinterización se llevan a cabo observando un palier a una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos, y se llevan a cabo ensayos de sinterización adicionales observando un palier a una temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos.

Como se muestra en la micrografía de la figura 7, la sinterización por SPS a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ no densifica suficientemente la matriz del compuesto.

A $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 8), la densificación parece ser completa y las fibras no muestran ninguna deformación relacionada con el tratamiento térmico o la presión.

Las Figuras 9 y 10 y en particular la Figura 10 muestran que la matriz penetra bien en los espacios pequeños entre las fibras.

Además, las fibras no exhiben ni descohesión ni reacción con la matriz.

Muchos fragmentos oscuros se pueden ver en las Figuras 9 y 10. Estos fragmentos están hechos de alúmina y seguramente proceden de las fibras.

Sería la mezcla que habría generado estas astillas. El difractograma de la figura 11 indica, por una parte, que la estructura ya no contiene silicato de bario y, por otra parte, que una pequeña parte de la fase hexagonal ("hexacelsiana") se ha convertido en monoclinica ("celsiana").

Si no hay más silicato, esto significa que toda la matriz está compuesta de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. No se observan grietas.

En los ejemplos 2 a 4 que siguen, se muestra que es preferible usar un BAS preparado por el protocolo descrito anteriormente, cuando se desea preparar un material compuesto que comprenda una matriz de BAS con una estructura hexagonal y fibras de refuerzo de alúmina.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se realiza la mezcla simultánea en una etapa de los tres polvos de partida BaCO_3 , Al_2O_3 y SiO_2 , después se procede a la sinterización por SPS de esta mezcla de polvos (sin fibras).

Los polvos usados en este ejemplo son los polvos descritos en los puntos 1. a., 1. b., y 1. c. anteriores.

Los tres polvos de partida se pesan y se mezclan de acuerdo con el protocolo presentado en el punto 2.a. anterior. Sin embargo, a diferencia del protocolo presentado en 2.b., los tres polvos se mezclan simultáneamente en una sola etapa, en las proporciones de la Tabla 1.

La sinterización por SPS se lleva a cabo con un palier a 1000 °C durante 5 minutos de la mezcla de polvos así obtenida.

5 La micrografía del corte de una pastilla así obtenida por sinterización SPS de la mezcla de los tres polvos BaCO₃, Al₂O₃ y SiO₂ (SIGMA-ALDRICH) de acuerdo con el ciclo que se muestra en la Figura 2 con un palier a 1000 °C durante 5 minutos, se muestra en la Figura 13.

10 En este corte, los granos de sílice están cubiertos con una capa transparente rica en bario. Por el contrario, los granos de alúmina no tienen un entorno particular, no parecen haber reaccionado.

Por otro lado, el difractograma de la Figura 12 revela la presencia de una fase próxima al BAS superestequiométrica de Si. Esta fase indica que la formación de BAS ha comenzado.

15 La síntesis de BAS por SPS muestra que la reacción entre el BaCO₃ y el SiO₂ se ve favorecida.

Ejemplo 3

20 En este ejemplo se realiza la mezcla simultánea en una etapa de los tres polvos de partida BaCO₃, Al₂O₃ y SiO₂, después se procede a la sinterización por SPS de esta mezcla de polvos (sin fibras).

25 Los polvos usados en este ejemplo no son los polvos descritos en los puntos 1. a., 1. b., y 1. c. anteriores. De hecho, para frenar la reacción de SPS, entre el BaCO₃ y el SiO₂, y permitir una reacción con Al₂O₃, se eligió usar en este ejemplo, un polvo de SiO₂ (PROLABO) más grueso (d50 = 100 µm) y un polvo de Al₂O₃ (ATOCHEM) más fino (d50 = 5 µm).

Los tres polvos de partida se pesan y se mezclan de acuerdo con el protocolo presentado en el punto 2.a. anterior. Sin embargo, a diferencia del protocolo presentado en el punto 2.b., los tres polvos se mezclan simultáneamente en una sola etapa, en las proporciones de la Tabla 1.

30 La sinterización por SPS se lleva a cabo con un palier a 1000°C durante 5 minutos de la mezcla de polvos así obtenida.

35 La micrografía del corte una pastilla así obtenida por sinterización por SPS de la mezcla de los tres polvos de BaCO₃, Al₂O₃ y SiO₂ (SIGMA-ALDRICH) de acuerdo con el ciclo que se muestra en la Figura 2 con un palier a 1000 °C durante 5 minutos, se muestra en la Figura 15.

40 La micrografía de la Figura 15 destaca varias fases. Los puntos más oscuros son silicio y oxígeno. Sin duda son grandes granos de sílice. Alrededor de estos granos se forma una envoltura gris claro de una mezcla de Ba, Si y C. En gris oscuro, aparece una fase que consiste en Ba, Al, Si y O. Esta fase bien podría ser el BAS buscado. También hay plaquetas de Al y O que probablemente sean plaquetas de alúmina. Estas plaquetas parecen estar en equilibrio con la fase Ba-Al-Si-O en gris oscuro. Finalmente, se puede apreciar la presencia de una fase muy clara que contiene tungsteno. Este tungsteno procede de la operación de mezcla.

45 Los gránulos caracterizados por XRD (Figura 14) revelan la presencia de BAS en forma hexagonal. Esta fase es seguramente la observada en gris oscuro con el MEB. También hay probablemente silicatos de bario como la sanbornita (BaSi₂O₅) y el Ba₅Si₈O₂₁ que estaría en las áreas brillantes cerca de los granos de SiO₂. La alúmina en forma de corindón podría ser las plaquetas residuales. La sílice no aparece en el espectro, la sílice residual es probablemente amorfa.

50 Ejemplo 4

En este ejemplo, las pastillas preparadas en el Ejemplo 3 se recuecen a una temperatura de 1150 °C durante 4 horas.

55 Las operaciones de recocido se llevan a cabo en un horno tubular Carbolite.

Las rampas son de 500 °C.h⁻¹ y el palier es de 4 h a 1150 °C. Este tratamiento se realiza en presencia de aire. El propósito del recocido es homogeneizar la estructura del material.

60 El material después del recocido se compone esencialmente de BaAl₂Si₂O₈ como se muestra por el difractograma y la micrografía de las Figuras 16 y 17.

Sin embargo, este BAS ha sufrido una transformación de una fase hexagonal a una fase monoclinica.

65 Por lo tanto, la estructura del material de la pastilla ha experimentado tensiones significativas que han causado grietas visibles en la Figura 17.

Además, las fases residuales son alúmina o un compuesto a base de Ba, Si y O.

La reacción es casi completa, el recocido ha desempeñado su papel de homogeneización del material. Sin embargo, la obtención de la forma monoclinica cuando se desea usar refuerzos de alúmina es indeseable. Por lo tanto, no se debe usar un recocido de este tipo cuando se desee usar refuerzos de alúmina.

Los ejemplos 2 a 4 muestran claramente que no es posible obtener BAS hexagonal mezclando simultáneamente los tres polvos de BaCO_3 , Al_2O_3 y SiO_2 iniciales, incluso variando el tamaño de partícula de los polvos y realizando una etapa de recocido.

De hecho, esta etapa de recocido promueve la formación de la fase monoclinica del BAS que es incompatible con un refuerzo fibroso de alúmina debido a que la diferencia de los coeficientes de dilatación fibra/matriz es demasiado alta, lo que tiene como consecuencia la aparición de grietas en el material.

Referencias

- [1] I.G Talmy, D.A Haight, "*Celsian-based ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ceramics as candidates for radomes*", Proceedings of the 14th Conference on metal carbon and ceramic composites, NASA Conf. Publ. 3097, Part I; 1990, p.239-50.
- [2] N.P. Bansal, J.A. Setlock "*Fabrication of fiber-reinforced celsian matrix composites*", Composites: Part A 32 (2001), 1021-1029.
- [3] C.H. Drummond, N.P. Bansal, "*Crystallization behavior and properties of $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Glass matrices*", NASA Contractor report 185209, February 1990.
- [4] G.N. Shabanova, V.V. Taranenkova, A.N. Korogodskaya, and E.V. Khristich, "Structure of the $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system (a review)", Glass and Ceramics, Vol. 60, Nos. 1-2, 2003, traduit de Steklo I Keramika, No.2, p. 12-15, February 2003.
- [5] Feng Ye, Limeng Liu, Jingxian Zhang, Qingchang Meng, "*Synthesis of 30 wt% BAS/ Si_3N_4 composite by spark plasma sintering*", Composites Science and Technology 68 (2008), 1073-1079.
- [6] A. Kremenovic, Ph. Colombari, B. Piriou, D. Massiot, P. Florian, "*Structural and spectroscopic characterization of the quenched Hexacelsian*", Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003), 2253-2268.
- [7] CN-A-1931785
- [8] CN-A-101428971
- [9] Feng Ye, J. C. Gu, Y. Zhou, and M. Iwasa, "*Synthesis of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ glass-ceramic by a sol-gel method and the fabrication of $\text{SiC}_p/\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ composites*", Journal of the European Ceramic Society, 23 (2003), 2203-2209.
- [10] US-A-5.281.559
- [11] US-A-5.214.004
- [12] US-A-5.256.610
- [13] US-A-5.389.321
- [14] FR-A-2751321
- [15] FR-A-2677641
- [16] JACS, 83 (12), p. 2907-2912, 2000.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material compuesto que consiste en una matriz hecha de al menos un aluminosilicato seleccionado de aluminosilicato de bario BAS, aluminosilicato de bario y estroncio BSAS, aluminosilicato de estroncio SAS y mezclas de los mismos, reforzada con refuerzos hechos de al menos un óxido de metal o de metaloide, cuyo coeficiente de dilatación es cercano al de dicho al menos un aluminosilicato.
2. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que la matriz está hecha de aluminosilicato de bario BAS.
- 10 3. Material compuesto según la reivindicación 2, en el que el BAS comprende mayoritariamente en peso BAS de estructura hexagonal; preferiblemente los refuerzos están hechos de alúmina.
4. Material compuesto según la reivindicación 2, en el que el BAS comprende mayoritariamente en peso BAS de estructura monoclinica; preferiblemente los refuerzos están hechos de sílice y/o están hechos de mullita.
- 15 5. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los refuerzos hechos de al menos un óxido de metal o de metaloide se presentan en una o varias formas seleccionadas de partículas tales como fibras largas, fibras cortas también llamadas bigotes o *whiskers* y tejidos de fibras.
- 20 6. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la matriz representa del 99 al 50 % en peso del material, y los refuerzos representan del 1 al 50 % en peso del material.
7. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un material denso con una densidad del 80 % al 100 % de la densidad teórica.
- 25 8. Procedimiento de preparación del material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se llevan a cabo las siguientes etapas sucesivas:
- 30 a) poner en contacto un polvo de al menos un aluminosilicato seleccionado de aluminosilicato de bario BAS, aluminosilicato de bario y estroncio BSAS, aluminosilicato de estroncio SAS y mezclas de los mismos con refuerzos hechos de al menos un óxido de metal o de metaloide cuyo coeficiente de dilatación es cercano al de dicho al menos un aluminosilicato;
- b) sinterizar el polvo de al menos un aluminosilicato y los refuerzos hechos de al menos un óxido de metal o de metaloide mediante un procedimiento de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado;
- 35 c) enfriar el polvo y los refuerzos sinterizados;
- d) recuperar el material compuesto.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polvo de al menos un aluminosilicato es un polvo de aluminosilicato de bario BAS.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el polvo de BAS comprende mayoritariamente en peso BAS de estructura hexagonal.
- 45 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el polvo de BAS que comprende mayoritariamente en peso BAS de estructura hexagonal, se prepara llevando a cabo las siguientes etapas sucesivas:
- mezclar el polvo de BaCO_3 y el polvo de SiO_2 en una relación molar de 1 BaCO_3 por 2 SiO_2 ;
 - secar y después sinterizar la mezcla del polvo de BaCO_3 y del polvo de SiO_2 , obteniéndose un compuesto que consiste mayoritariamente en el compuesto BaSi_2O_5 ;

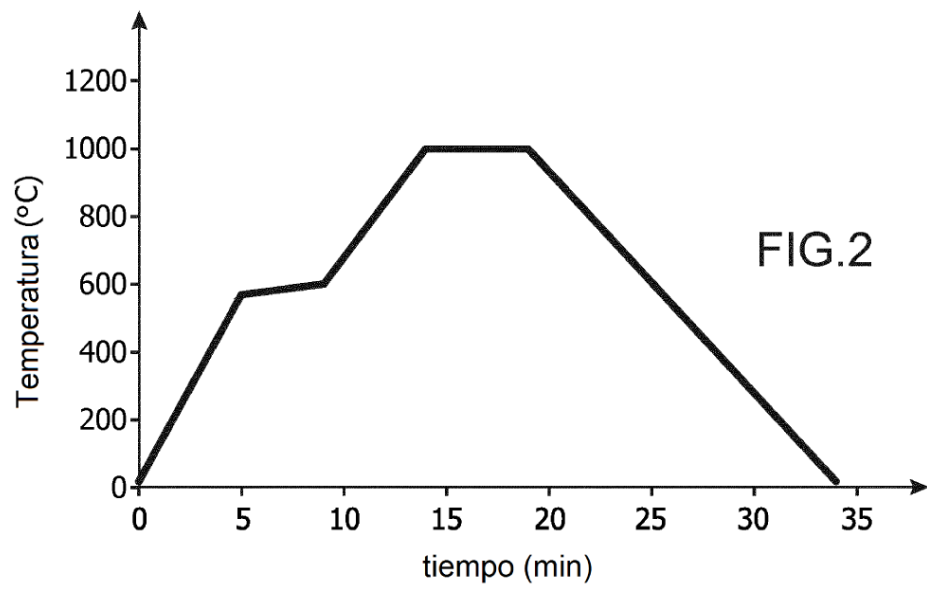
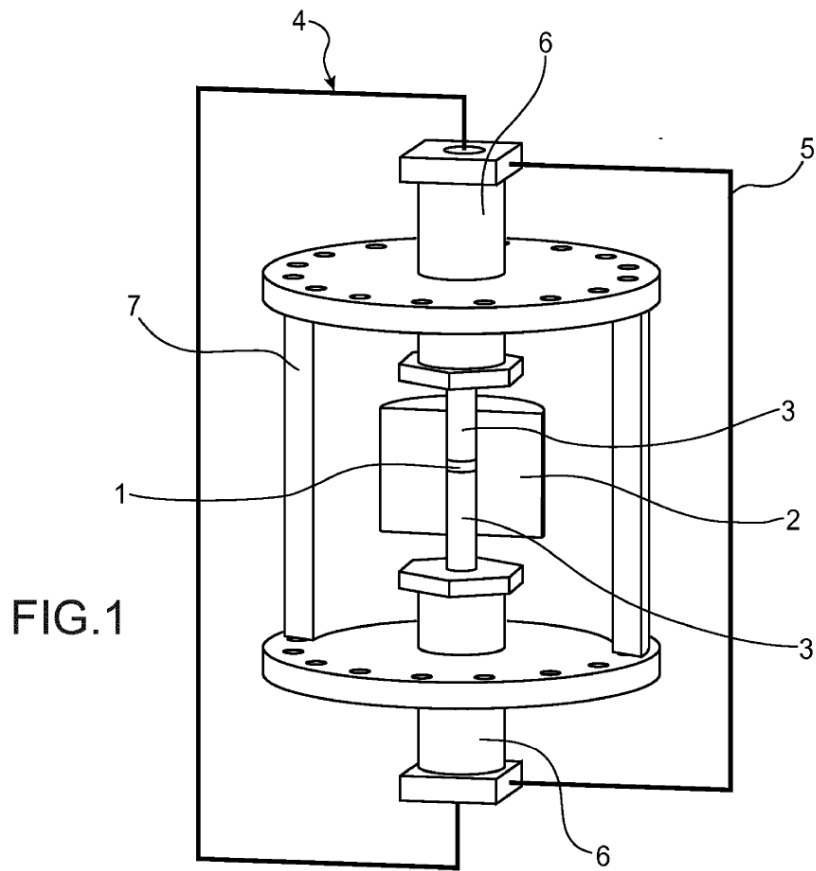
50 - triturar el compuesto que consiste mayoritariamente en BaSi_2O_5 , obteniéndose un polvo de dicho compuesto que consiste mayoritariamente en BaSi_2O_5 ;

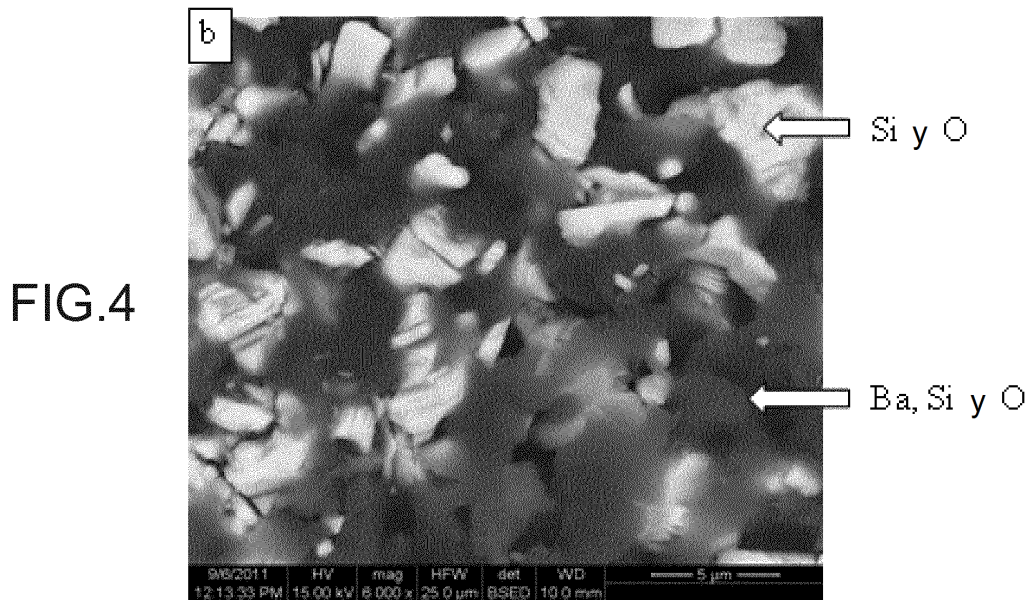
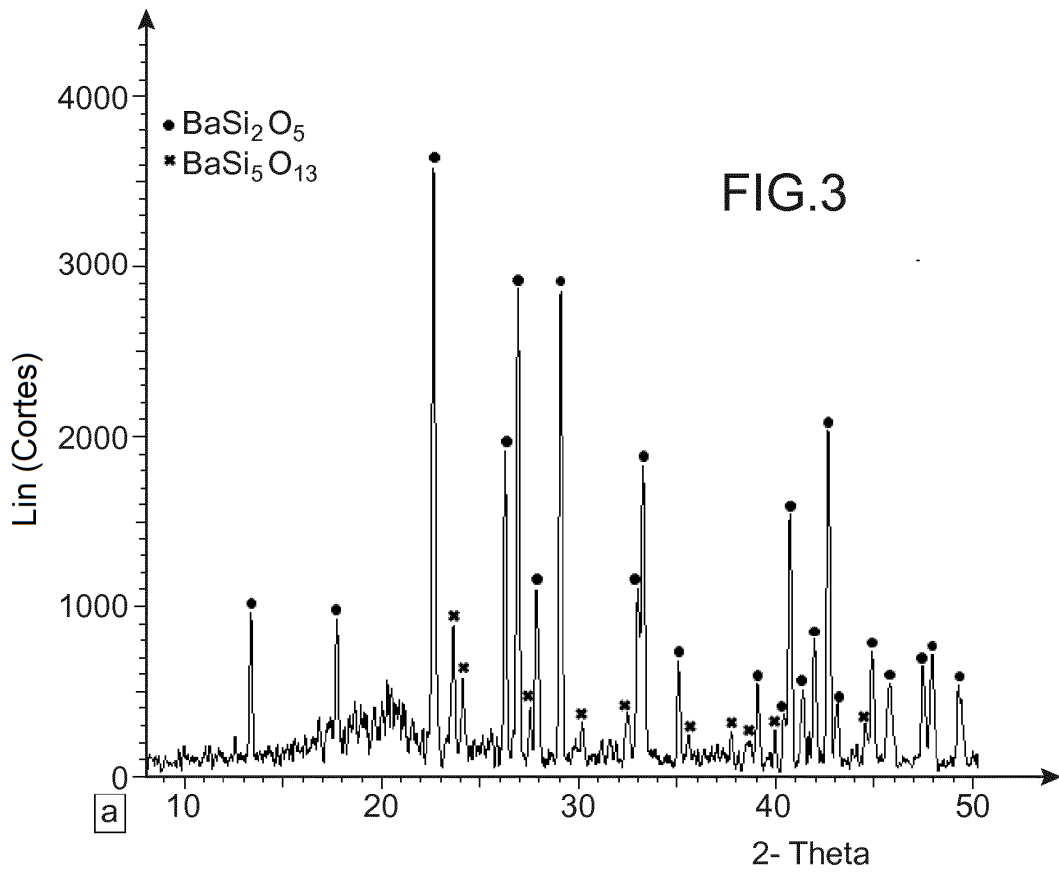
 - mezclar el polvo del compuesto que consiste mayoritariamente en BaSi_2O_5 y el polvo de Al_2O_3 en una relación molar de 1 BaSi_2O_5 por 1 Al_2O_3 ;
 - secar y después sinterizar la mezcla del polvo del compuesto que consiste mayoritariamente en BaSi_2O_5 y el polvo de Al_2O_3 y triturar la mezcla sinterizada, obteniéndose un polvo de BAS, que comprende mayoritariamente

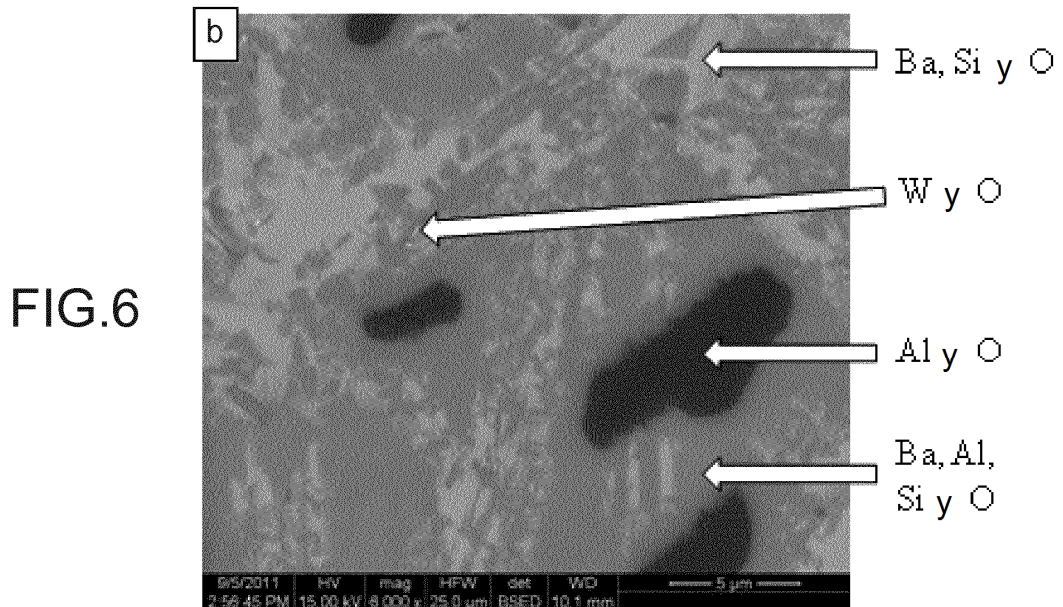
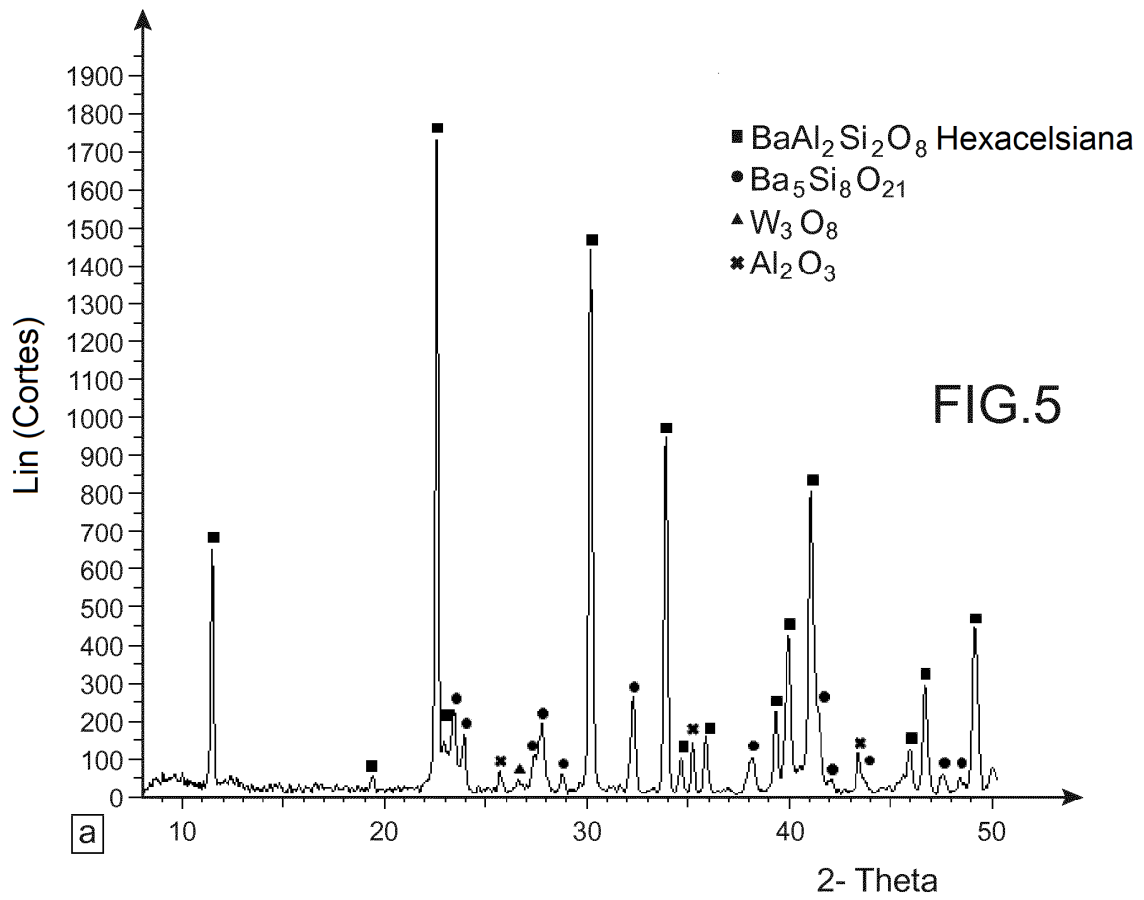
55 en peso BAS de estructura hexagonal.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, en el que los refuerzos están hechos de alúmina.
- 60 13. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el BAS comprende mayoritariamente en peso BAS de estructura monoclinica, preferiblemente los refuerzos están hechos de sílice y/o están hechos de mullita.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que los refuerzos hechos de al menos un óxido de metal o de metaloide se presentan en una o varias formas seleccionadas de partículas tales como fibras largas, fibras cortas también llamadas bigotes o *whiskers*, tejidos de fibras.
- 65

15. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que durante la etapa a), se prepara una mezcla del polvo de al menos un aluminosilicato, tal como polvo de aluminosilicato de bario, y de partículas hechas de al menos un óxido de metal o de metaloide, o en el que durante la etapa a) se impregna un tejido de fibras hechas de al menos un óxido de metal o de metaloide con una barbotina del polvo de al menos un aluminosilicato, tal como polvo de aluminosilicato de bario.

5







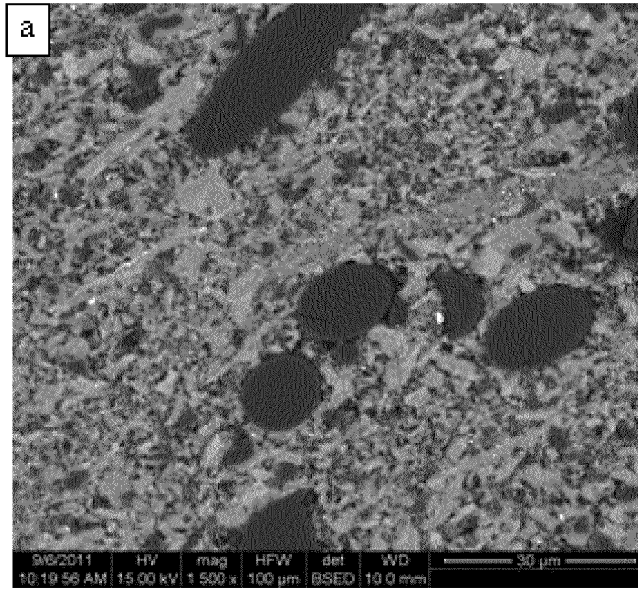


FIG.7

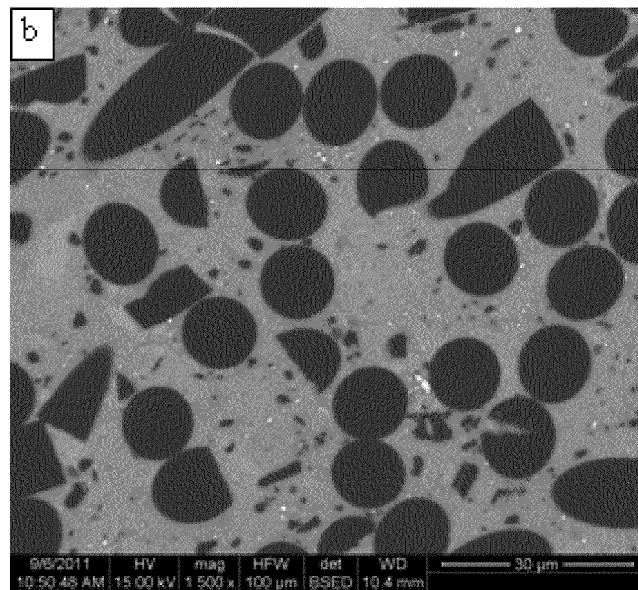


FIG.8

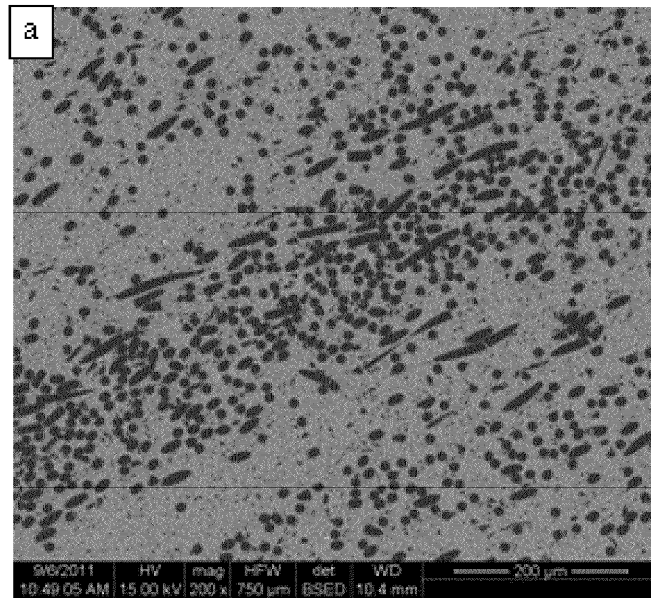


FIG.9

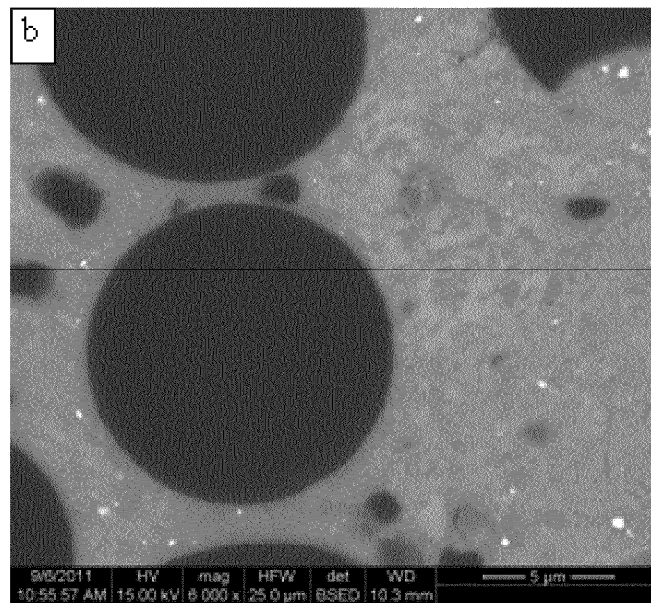


FIG.10

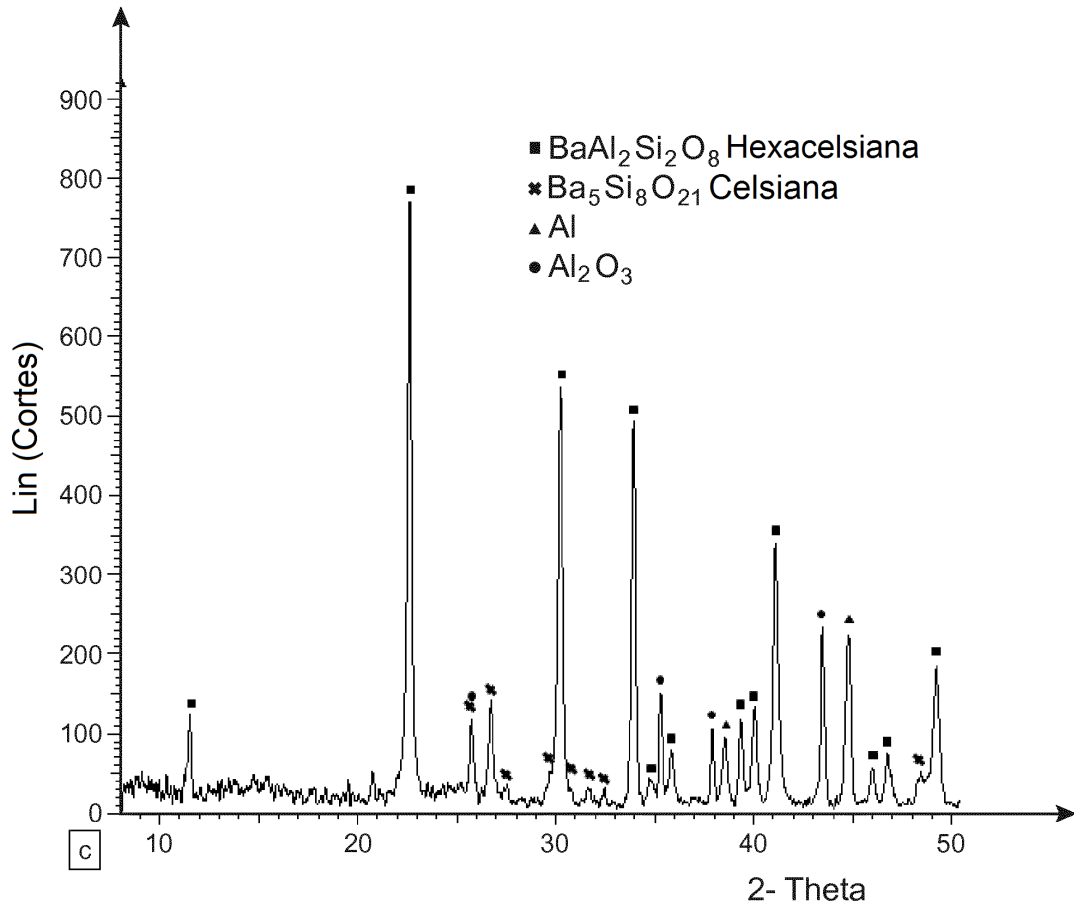
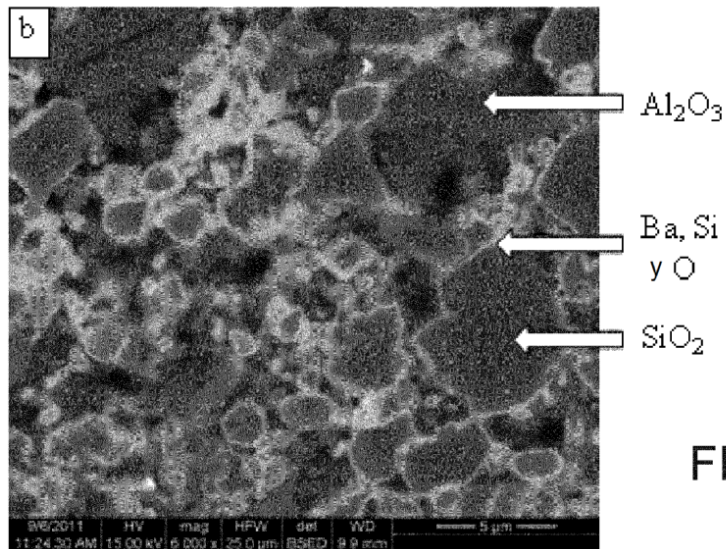
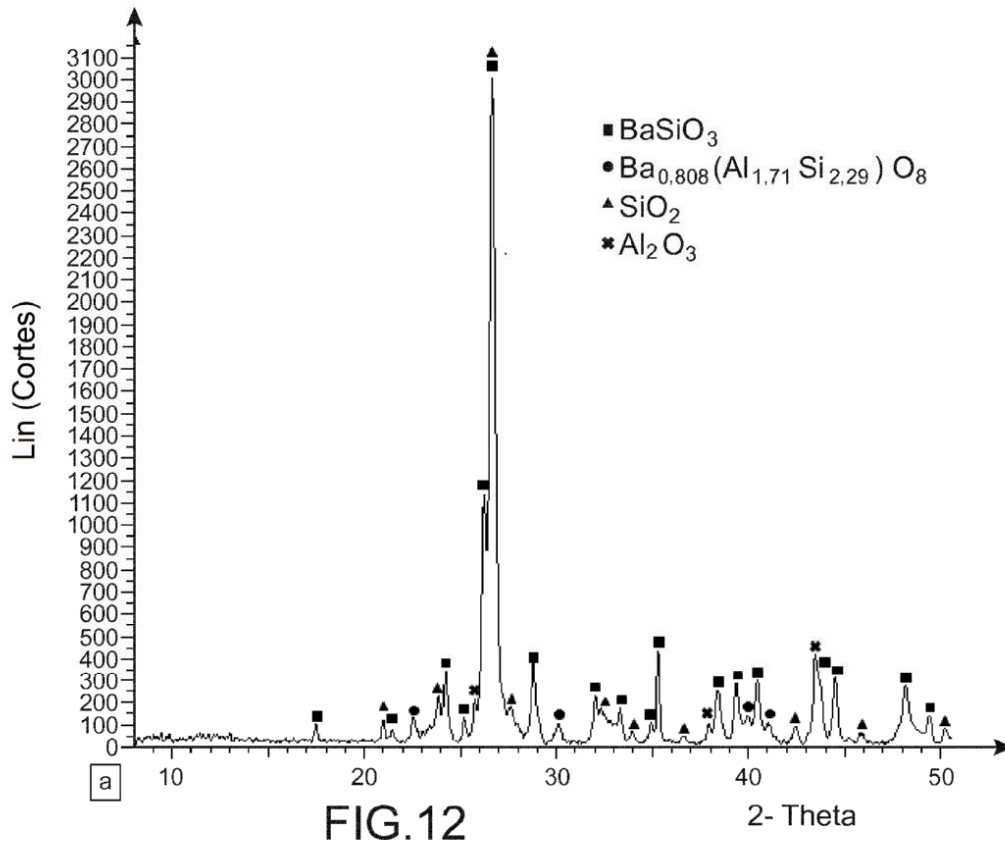


FIG.11



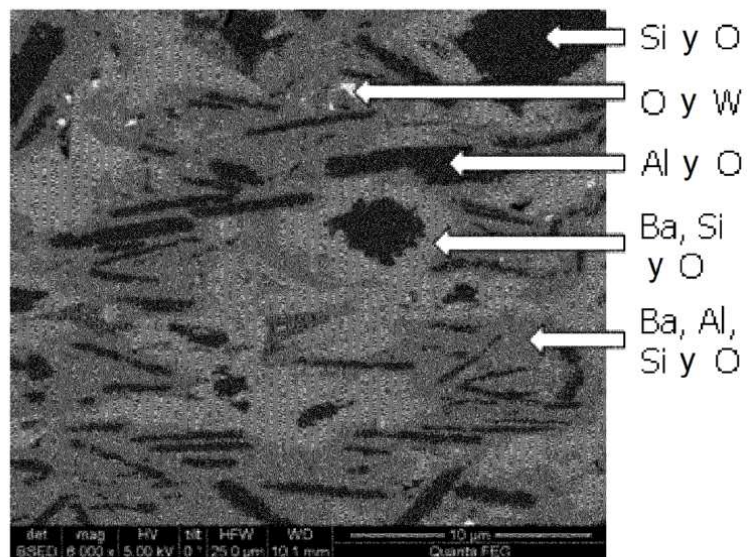
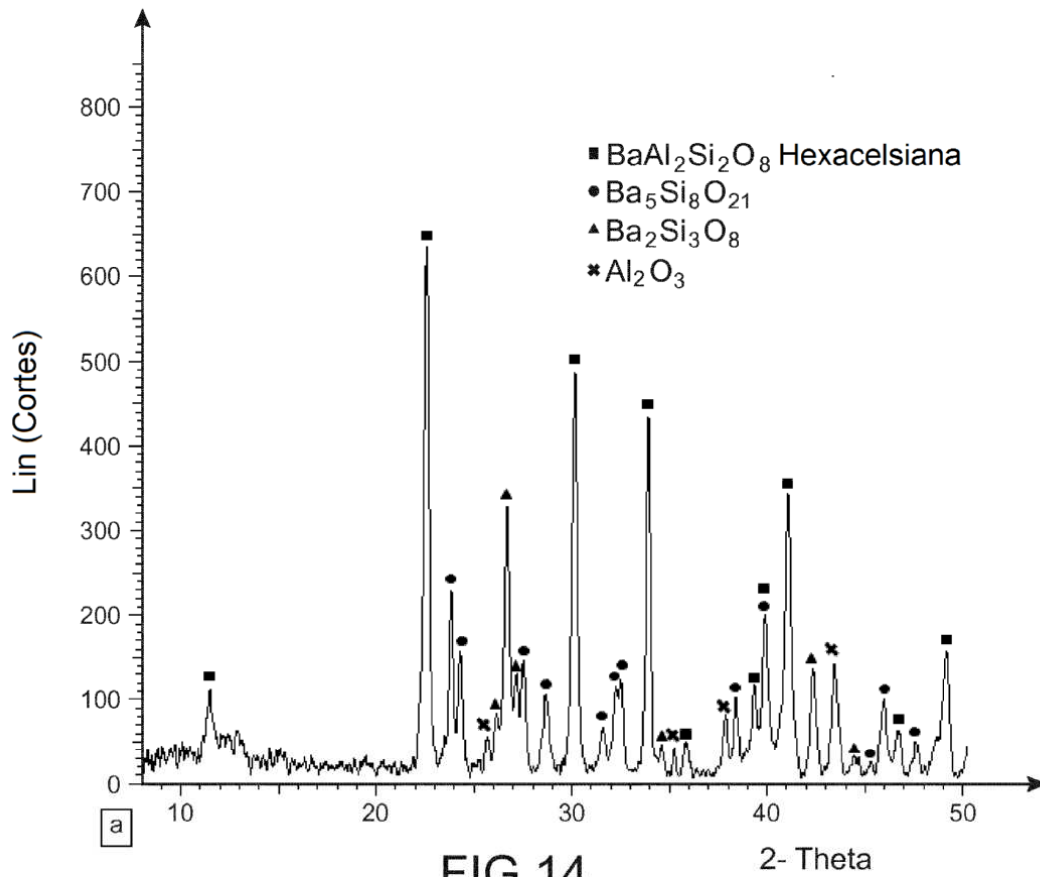


FIG.15

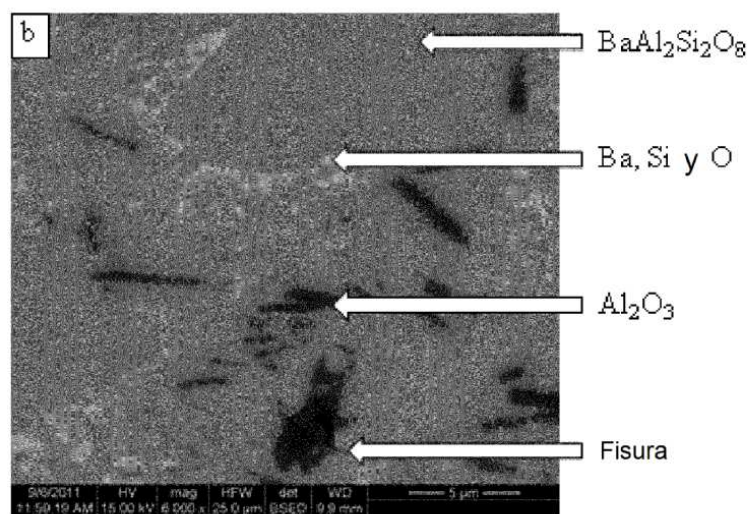
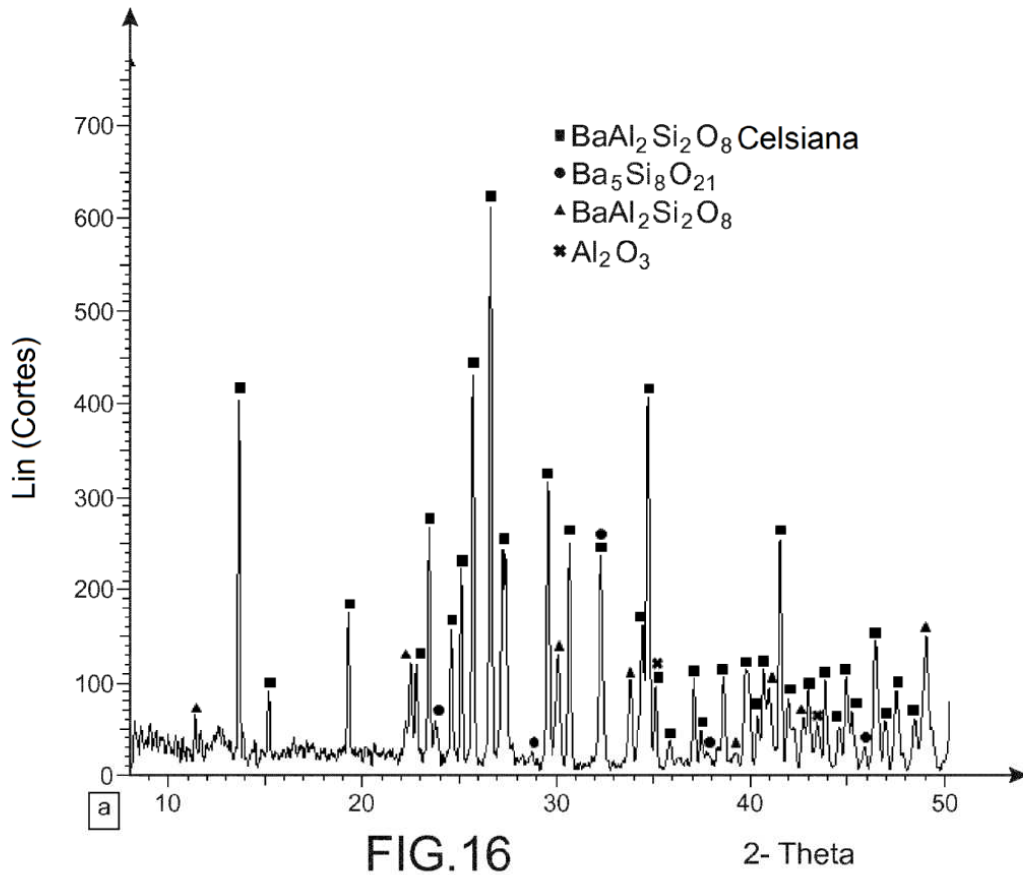


FIG.17