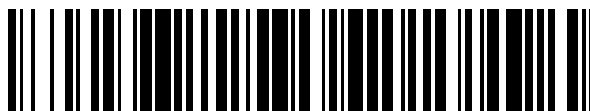


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 569**

51 Int. Cl.:

**B22F 3/00** (2006.01)  
**B22F 3/087** (2006.01)  
**H01L 35/28** (2006.01)  
**B30B 11/00** (2006.01)  
**B30B 15/34** (2006.01)  
**C22C 1/04** (2006.01)  
**B22F 3/105** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2017 E 17204952 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3360625**

54 Título: **Métodos y aparatos de densificación**

30 Prioridad:

**13.02.2017 US 201715431413**

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

**14.05.2020**

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)  
100 North Riverside Plaza  
Chicago IL 60606-2016, US**

72 Inventor/es:

**HULL, JOHN R y  
MATSEN, MARC R**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 760 569 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

## Métodos y aparatos de densificación

## Antecedentes

5 El conformado superplástico es un proceso industrial para crear formas precisas y complejas a partir de materiales metálicos. Algunos materiales cristalinos sólidos, tales como algunos metales y aleaciones, exhiben superplasticidad y pueden deformarse más allá de los límites esperados de deformación plástica. A menudo, el comportamiento depende de una microestructura de grano fino. La principal ventaja de este proceso es que se pueden conformar piezas grandes y complejas en una sola operación. El producto terminado tiene una precisión excelente y un acabado superficial fino. Tampoco sufre tensiones elásticas o residuales. La mayor desventaja es su lenta velocidad de formación. Los tiempos de finalización varían entre los dos minutos y las dos horas; por lo tanto, generalmente se usa en productos de menor volumen. Por consiguiente, se apreciará que los métodos y aparatos de conformado superplástico que disminuyen la velocidad de conformado serían beneficiosos. "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering" por Orru et al, Materials Science and Engineering: R: Reports, Elsevier, Amsterdam, NL, vol. 63, núm. 4-6, 12 de febrero de 2009, pp. 127-287 describe el desarrollo de la técnica de sinterización activada/asistida por corriente eléctrica (ECAS) para la obtención de materiales densos, incluidos los nanoestructurados. Se revisa el uso de ECAS para fines de sinterización pura, cuando se parte de promotores de polvos ya sintetizados, y para obtener el material deseado realizando simultáneamente la síntesis y la consolidación en un solo paso. Específicamente, se tienen en cuenta más de mil artículos publicados sobre este tema durante la última década. Se presentan los procedimientos experimentales, los mecanismos de formación, las características y la funcionalidad de un amplio espectro de materiales densos fabricados mediante ECAS. Se revisa la influencia de los parámetros operativos más importantes (es decir, la intensidad de corriente, la temperatura, el tiempo de procesamiento, etc.) sobre las características del producto y la dinámica del proceso de una gran familia de materiales que incluyen los cerámicos, los intermetálicos, y los compuestos metal-cerámicos y cerámico-cerámicos. En esta revisión se identifican los sistemas donde las etapas de síntesis y densificación ocurren simultáneamente, es decir, se forma un producto completamente denso inmediatamente después de la finalización de la reacción, así como aquellos para los que se alcanza un grado de densificación satisfactorio únicamente manteniendo la aplicación de la corriente eléctrica una vez que se obtiene la conversión de la reacción completa. Además, se hace hincapié en la obtención de materiales densos nanoestructurados debido a su rápido progreso y amplias aplicaciones. Específicamente, se analiza el efecto de la activación mecánica por molienda de bolas de polvos de partida sobre la dinámica del proceso ECAS y las características del producto (es decir, la densidad y la microestructura). El tema emergente de la gran mayoría de las investigaciones revisadas es la comparación de ECAS con los métodos convencionales, que incluyen la sinterización sin presión, el prensado en caliente y otros. El análisis teórico relacionado con dicha técnica también se propone siguiendo los últimos resultados obtenidos sobre este tema. "Enhanced densification of metal powders by transformation-mismatch plasticity" por Shuh et al, Acta Materialia, vol.48, núm. 8, 1 de mayo de 2000, pp. 1639-1653 describe la densificación de polvos de titanio en experimentos de prensado de matrices uniaxiales llevados a cabo isotérmicamente a 980°C (en el campo  $\beta$  del titanio) y durante el ciclo térmico entre 860 y 980°C (alrededor del cambio de fase  $\alpha/\beta$  del titanio). Se encuentra que el ciclo térmico mejora la cinética de densificación a través de la aparición de plasticidad por desajuste por transformación (el mecanismo responsable de la superplasticidad por transformación) como mecanismo de densificación. Los autores del artículo consideran que los datos de prensado isotérmico en caliente son favorables comparados con los modelos existentes de densificación de polvo, y estos modelos se adaptan con éxito al caso de plasticidad por desajuste por transformación durante el ciclo térmico. Se llega a conclusiones similares para la densificación de polvos de titanio que contienen un 1, un 5 o un 10% en volumen de partículas de  $ZrO_2$ . Sin embargo, la adición de  $ZrO_2$  dificulta la densificación al disolverse en la matriz de titanio durante el procedimiento de prensado en caliente.

## 45 Resumen

Un método incluye colocar partículas conductoras de electricidad entre y en contacto con un primer electrodo y con un segundo electrodo. Las partículas proporcionan un camino conductor entre el primer electrodo y el segundo electrodo. El primer electrodo exhibe un primer coeficiente de Seebeck, el segundo electrodo exhibe un segundo coeficiente de Seebeck mayor que el primer coeficiente de Seebeck, y las partículas exhiben un tercer coeficiente de Seebeck entre el primer y el segundo coeficientes de Seebeck.

55 El método incluye comprimir las partículas mientras se calientan las partículas a una temperatura más alta por encima de una temperatura de cambio de fase por calentamiento desde una fase sólida a temperatura más baja hasta una fase sólida a temperatura más alta. El calentamiento incluye aplicar una corriente eléctrica desde el segundo electrodo a través de las partículas hasta el primer electrodo y así generar calor debido al efecto Peltier en una unión entre el primer electrodo y las partículas y en una unión entre el segundo electrodo y las partículas. Como resultado del calentamiento, las partículas cambian de fase desde la fase sólida a temperatura más baja hasta la fase sólida a temperatura más alta.

60 Después del cambio de fase por calentamiento de las partículas, las partículas se comprimen mientras las partículas se enfrían hasta una temperatura más baja por debajo de una temperatura de cambio de fase por enfriamiento desde la fase sólida a temperatura más alta hasta la fase sólida a temperatura más baja. El enfriamiento incluye

5 aplicar una corriente eléctrica desde el primer electrodo a través de las partículas hasta el segundo electrodo y así eliminar el calor debido al efecto Peltier en la unión entre el primer electrodo y las partículas y en la unión entre el segundo electrodo y las partículas. Como resultado del enfriamiento, las partículas cambian de fase desde la fase sólida a temperatura más alta hasta la fase sólida a temperatura más baja. El método incluye densificar las partículas debido a los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento mientras se comprimen las partículas.

10 Otro método incluye colocar partículas conductoras de electricidad que contienen principalmente titanio entre y en contacto con un primer electrodo y con un segundo electrodo. Las partículas proporcionan un camino conductor entre el primer electrodo y el segundo electrodo. El primer electrodo exhibe un primer coeficiente de Seebeck. El segundo electrodo exhibe un segundo coeficiente de Seebeck mayor que el primer coeficiente de Seebeck en 5  $\mu\text{V}/\text{K}$  o mayor a una temperatura de cambio de fase de las partículas entre una fase alfa y una fase beta. Las partículas exhiben un tercer coeficiente de Seebeck diferente en al menos un 20% de los coeficientes de Seebeck primero y segundo a la temperatura de cambio de fase de las partículas entre una fase alfa y una fase beta.

15 El método incluye comprimir las partículas a menos de 50 MPa (7 ksi (kilopondios/pulgada cuadrada)) mientras se calientan las partículas a una temperatura más alta, del 1-10 % por encima de la temperatura de cambio de fase. El calentamiento incluye aplicar una corriente eléctrica desde el segundo electrodo a través de las partículas hasta el primer electrodo y así generar calor debido al efecto Peltier en una unión entre el primer electrodo y las partículas y en una unión entre el segundo electrodo y las partículas. Como resultado del calentamiento, las partículas pasan de la fase alfa a la fase beta.

20 Después del cambio de fase por calentamiento de las partículas, el método incluye comprimir las partículas a menos de 50 MPa (7 ksi) mientras se enfrían las partículas a una temperatura más baja, del 1-10 % por debajo de la temperatura de cambio de fase. El enfriamiento incluye aplicar la corriente eléctrica desde el primer electrodo a través de las partículas hasta el segundo electrodo y así eliminar el calor debido al efecto Peltier en la unión entre el primer electrodo y las partículas y en la unión entre el segundo electrodo y las partículas. Como resultado del enfriamiento, las partículas pasan de la fase beta a la fase alfa. El método incluye hacer ciclos repetidamente de cambio de fase por calentamiento y cambio de fase por enfriamiento y, por lo tanto, conformar superplásticamente las partículas en una pieza unitaria debido a los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento mientras se comprimen las partículas.

25 Un aparato incluye un primer electrodo que exhibe un primer coeficiente de Seebeck y un segundo electrodo que exhibe un segundo coeficiente de Seebeck mayor que el primer coeficiente de Seebeck. Una cavidad de matriz entre el primer electrodo y el segundo electrodo permite que las partículas conductoras de la electricidad, cuando se colocan en la misma, entren en contacto con el primer electrodo y con el segundo electrodo y proporcionen un camino conductor entre el primer y el segundo electrodos. Una fuente de alimentación de corriente alterna se conecta eléctricamente al primer electrodo y al segundo electrodo.

30 La fuente de alimentación está configurada para permitir cambiar selectivamente la dirección del flujo de corriente para aplicar una corriente eléctrica desde el segundo electrodo a través de las partículas hasta el primer electrodo o para aplicar la corriente eléctrica desde el primer electrodo a través de las partículas hasta el segundo electrodo. La fuente de alimentación también está configurada para permitir la producción de una frecuencia de corriente suficiente y de una cantidad de corriente suficiente para generar el calentamiento por efecto Peltier y el enfriamiento por efecto Peltier, dependiendo de la dirección del flujo de corriente, en una unión entre el primer electrodo y las partículas y en una unión entre el segundo electrodo y las partículas. La suficiencia de la frecuencia de corriente depende de la distancia entre el primer y el segundo electrodos a través de las partículas. El aparato incluye una prensa de compactación configurada para permitir una compresión suficiente de las partículas cuando se aplica la corriente eléctrica alterna para densificar las partículas debido a los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento mientras se comprimen las partículas.

35 Las características, funciones y ventajas que se han discutido se pueden lograr de forma independiente en diversas realizaciones o se pueden combinar en otras realizaciones más, de las cuales se pueden ver detalles adicionales con referencia a la siguiente descripción y dibujos.

Breve descripción de los dibujos

Algunas realizaciones se describen a continuación con referencia a los siguientes dibujos adjuntos.

50 La Fig. 1 es una vista en sección transversal de un aparato de densificación.

Las Figs. 2 y 3 son diagramas de flujo de corriente y de calor en parte del aparato de la Fig. 1.

55 La Fig. 4 es un gráfico de coeficientes de Seebeck absolutos que muestra su dependencia de la temperatura. (Cusack, N.; Kendall, P. (1958). "The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature". Proceedings of the Physical Society. 72 (5): 898. Datos para Pb de Christian, J. W.; Jan, J.-P.; Pearson, W. B.; Templeton, I. M. (1958). "Thermo-Electricity at Low Temperatures. VI. A Redetermination of the Absolute Scale of Thermo-Electric Power of Lead". Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 245 (1241): 213.)

Descripción detallada

5 La técnica de conformado superplástico se puede usar para la densificación de polvos metálicos cristalinos. Las técnicas bien conocidas de pulvimetalurgia también densifican los polvos metálicos, pero se basan en diferentes propiedades físicas y condiciones de proceso. En el conformado superplástico, los polvos metálicos cristalinos circulan alrededor de su cambio de fase sólida producen tensiones internas y se desarrolla un comportamiento similar al superplástico. Dado que la mayor desventaja de la formación superplástica es su lenta velocidad de formación (los tiempos de finalización varían entre los dos minutos y las dos horas), la densificación del polvo puede llevar mucho tiempo cuando se usan muchos ciclos para que la pieza logre una densificación suficiente.

10 La presión aplicada en la densificación del polvo obliga al polvo a llenar los huecos. Por lo general, el diagrama de fase de un metal muestra la temperatura de transición de un límite de cambio de fase que varía con la presión. Por lo tanto, los ciclos de presión proporcionan un método para obtener la transición cíclica entre fases sólidas. Sin embargo, la mayoría de los metales necesitan variaciones de presión grandes que no son prácticas, ya que muestran una pequeña variación de temperatura con la presión.

15 Los ciclos de temperatura presentan otro método que se puede emplear con la temperatura aplicada elevada o reducida en los bordes de una pieza. El tiempo que tarda el cambio de temperatura en difundirse térmicamente desde el borde de la pieza hasta el centro gobierna parcialmente el tiempo del ciclo. Un cambio de fase en la pieza alarga el tiempo del ciclo. Durante el cambio de fase, la temperatura permanece constante, y no existe un gradiente de temperatura en la parte del espesor que aún experimenta el cambio de fase. Sin gradiente de temperatura, no se produce movimiento de calor, por lo que el proceso puede ser largo y un espesor grande de la pieza exacerba la duración del proceso.

20 El paso del calentamiento (transición de alfa a beta) se puede acortar haciendo pasar corriente eléctrica a través de la pieza y usando el calor por efecto Joule en el polvo para inducir el cambio de fase. Incluso a temperatura uniforme, el cambio de fase puede ser bastante uniforme en toda la pieza. Sin embargo, no existe un método análogo para el paso de enfriamiento del ciclo.

25 Por consiguiente, los métodos y aparatos descritos en el presente documento usan un electrodo con un coeficiente de Seebeck significativamente diferente del polvo metálico a la temperatura de cambio de fase. Por ejemplo, con polvo de titanio, se podría usar un electrodo de molibdeno o de tungsteno. Mediante el efecto Peltier, esta diferencia en el coeficiente de Seebeck produce un flujo de calor en la unión entre el electrodo y el polvo cuando la corriente eléctrica fluye en la unión. El flujo de calor de la unión proporciona un cambio de fase más rápida para el material en la unión que la que se podría obtener calentando o enfriando por efecto Joule mediante la conducción térmica conocida.

35 Las partículas conductoras, tales como el polvo de titanio, se pueden densificar así en piezas de forma casi final utilizando la formación superplástica mediante los ciclos a través del cambio de fase alfa-beta. Con la temperatura y la presión, el polvo contenido entre los electrodos produce un flujo de calor por efecto Peltier desde la unión de los electrodos y el polvo. El flujo de calor por efecto Peltier puede complementarse con el calentamiento por efecto Joule a partir de una corriente eléctrica. El efecto Peltier proporciona un flujo de calor en el borde de la pieza que compensa las pérdidas de conducción térmica, haciendo que el cambio de fase sea más uniforme en todo el espesor de la pieza. Además, el efecto Peltier produce un brusco gradiente de temperatura en el borde durante el paso de enfriamiento del ciclo, acelerando así la transición a la fase alfa de temperatura más baja.

40 En la sinterización por plasma por chispa (SPS), una temperatura alta provoca rápidamente un cambio de fase en un material. Las partes del material que están más cercanas a los electrodos cambian de fase primero, antes de transferir conductivamente el calor al material adyacente. Esto da como resultado un método de consolidación de un material de "primero el exterior, luego el medio". También usa mucho calor. Para el titanio, la SPS a menudo opera en el intervalo de 900-1400°C.

45 En comparación, el método y los aparatos del presente documento dependen del coeficiente de Seebeck (también conocido como termopotencia, potencia termoeléctrica y sensibilidad termoeléctrica) de un material. El coeficiente de Seebeck es una medida de la magnitud de un voltaje termoeléctrico inducido en respuesta a una diferencia de temperatura a través de ese material, según lo inducido por el efecto Seebeck. En general, los coeficientes de Seebeck dependen de la temperatura (véase la Fig. 4), aunque algunos dependen menos de la temperatura dentro de ciertos intervalos de temperatura. Significativamente, los métodos y aparatos descritos en el presente documento definen las temperaturas a las que se seleccionan los coeficientes de Seebeck deseados.

55 Aunque existen similitudes entre los métodos y aparatos descritos en el presente documento y la SPS (p. ej., la corriente fluye a través del material a densificar), también existen diferencias. La SPS trabaja para aumentar la densificación al hacer que las partículas se sintericen, lo que significa que el material a procesar debe llevarse a una temperatura a la cual material de una partícula sale de esa partícula y se deposita en una partícula adyacente. A menudo, las partículas más grandes ganan material a expensas de las partículas más pequeñas. La SPS generalmente usa una temperatura más alta que el conformado superplástico. La densificación superplástica

funciona cambiando la forma de las partículas para que encajen entre sí. Existe una ventaja al comenzar con partículas de tamaño conocido que no cambian de tamaño significativamente en el producto final.

5 La temperatura de sinterización para el titanio está en el intervalo de 900-1400°C, a menudo 1260°C. El extremo inferior del intervalo de temperatura no produce una densidad final tan alta en la SPS, por lo que generalmente se usan temperaturas más altas. La temperatura de transición entre las fases alfa y beta del titanio es de 883°C. Existen ahorros de energía y ventajas de procesamiento a una temperatura más baja en los métodos y aparatos descritos en el presente documento, lo que resulta en un menor coste y mejores productos.

10 Evitar las temperaturas más altas necesarias para la sinterización reduce el crecimiento de granos de cristal, con la coalescencia de los granos y el aumento del tamaño promedio de grano, y permite requisitos de herramientas menos severos. Además, los métodos y aparatos descritos en el presente documento aumentan la velocidad de consolidación a presiones más bajas mediante la estimulación del conformado superplástico a través del fenómeno de cambio de fase. Además, estimular el comportamiento de conformado superplástico por medio de las diferencias dimensionales del cambio de fase permite el flujo de material y la presión uniforme suficiente para la consolidación de las partículas en componentes más complejos. Esto también permite un componente que está más cerca de las  
15 dimensiones del producto final.

Los métodos y aparatos descritos en el presente documento permiten el uso ventajoso por la ingeniería del efecto Peltier con la intención de basarse en el efecto Peltier. La aparición casual del efecto Peltier en otros métodos ofrecería poco o ningún beneficio efectivo. Por ejemplo, el uso de corriente eléctrica alterna en el presente documento permite que el cambio de temperatura se extienda por la pieza y, cuando se realiza alrededor de la  
20 temperatura de cambio de fase, produce los cambios de fase que dan como resultado las propiedades del conformado superplástico. En comparación, la SPS utiliza pulsos de corriente continua, que no producen una onda térmica de barrido y, por lo tanto, no producen propiedades de conformado superplástico. En cambio, los pulsos de corriente continua producen una diferencia estática de temperatura de un lado de la pieza al otro.

25 Por consiguiente, un método incluye colocar partículas conductoras de electricidad entre y en contacto con un primer electrodo y con un segundo electrodo. Las partículas proporcionan un camino conductor entre el primer electrodo y el segundo electrodo. El primer electrodo exhibe un primer coeficiente de Seebeck, el segundo electrodo exhibe un segundo coeficiente de Seebeck mayor que el primer coeficiente de Seebeck, y las partículas exhiben un tercer coeficiente de Seebeck entre el primer y el segundo coeficientes de Seebeck.

30 El método incluye comprimir las partículas mientras se calientan las partículas a una temperatura más alta por encima de una temperatura de cambio de fase por calentamiento desde una fase sólida a temperatura más baja hasta una fase sólida a temperatura más alta. El calentamiento incluye aplicar una corriente eléctrica desde el segundo electrodo a través de las partículas hasta el primer electrodo y así generar calor debido al efecto Peltier en una unión entre el primer electrodo y las partículas y en una unión entre el segundo electrodo y las partículas. Como resultado del calentamiento, las partículas cambian de fase desde la fase sólida a temperatura más baja hasta la  
35 fase sólida a temperatura más alta.

Después del cambio de fase por calentamiento de las partículas, las partículas se comprimen mientras se enfrían las partículas a una temperatura más baja por debajo de una temperatura de cambio de fase por enfriamiento desde la fase sólida a temperatura más alta hasta la fase sólida a temperatura más baja. El enfriamiento incluye aplicar una corriente eléctrica desde el primer electrodo a través de las partículas hasta el segundo electrodo y así eliminar el calor debido al efecto Peltier en la unión entre el primer electrodo y las partículas y en la unión entre el segundo electrodo y las partículas. Como resultado del enfriamiento, las partículas cambian de fase desde la fase sólida a temperatura más alta hasta la fase sólida a temperatura más baja. El método incluye densificar las partículas debido a los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento mientras se comprimen las partículas.

45 A modo de ejemplo, el segundo coeficiente de Seebeck puede ser mayor que el primer coeficiente de Seebeck en 5 microvoltios/Kelvin ( $\mu\text{V}/\text{K}$ ) o mayor a las temperaturas de cambio de fase por calentamiento y por enfriamiento. El tercer coeficiente de Seebeck puede ser diferente en al menos un 20% de los coeficientes de Seebeck primero y segundo a las temperaturas de los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento. El calor generado por el efecto Peltier aumenta con las diferencias crecientes entre los coeficientes de Seebeck. El segundo electrodo puede estar hecho o estar esencialmente hecho de molibdeno o de tungsteno en la unión entre el segundo electrodo y las  
50 partículas. El primer electrodo puede estar hecho o estar esencialmente hecho de paladio, de grafito o de constantán (aleación de 55% de cobre-45% de níquel) en la unión entre el primer electrodo y las partículas.

La Fig. 4 muestra cómo el coeficiente de Seebeck del molibdeno y del tungsteno varía con la temperatura en comparación con el coeficiente de Seebeck del paladio. Existe una gran diferencia en un amplio intervalo de temperaturas, incluida la temperatura de transición entre las fases alfa y beta del titanio a 883°C (1156 K). La Fig. 4 no muestra los coeficientes de Seebeck del grafito o del constantán, pero la bibliografía señala que el grafito exhibe un coeficiente similar al platino, que muestra la Fig. 4, y que el constantán exhibe un coeficiente de  $-35 \mu\text{V}/\text{K}$  con respecto al platino.

Las partículas pueden ser cristalinas y contener una microestructura que incluye uno o más granos cristalinos. Dado que los métodos y aparatos descritos en el presente documento usan cambios de fase múltiples para impartir superplasticidad a las partículas, el tamaño de grano no influye significativamente en el proceso. La independencia sustancial del tamaño de grano constituye un beneficio en comparación con otros métodos. En un enfoque isotérmico, tal como la sinterización, incluida la sinterización por plasma por chispa, el tamaño de grano afecta la superplasticidad, con los granos más pequeños mejorando la superplasticidad, ya que no se utilizan cambios de fase múltiples.

Las partículas pueden contener principalmente titanio, es decir, más del 50% en peso (% en peso) de titanio. En consecuencia, puede usarse titanio comercialmente puro o aleaciones de titanio, tales como la Ti-6Al-4V (aleación de titanio con 6% en peso de aluminio y 4% en peso de vanadio), así como otros metales y aleaciones metálicas que exhiben propiedades consistentes con la descripción en el presente documento. El titanio comercialmente puro tiene un contenido de titanio del 99,67% en peso o mayor. La bibliografía señala que el titanio exhibe un coeficiente de Seebeck de aproximadamente 12 a 22  $\mu\text{V/K}$ , por ejemplo 15  $\mu\text{V/K}$  o aproximadamente  $\mu\text{V/K}$ , en relación con el platino en un intervalo de temperatura de 0 a 1.000°C (H.W. Worner, Thermoelectric Properties of Titanium with Special Reference to the Allotropic Transformation, Austral. J. Sci. Res., Vol. 4(1), pp. 62-83 (1951).) La literatura señala que la Ti-6Al-4V exhibe un coeficiente de Seebeck de -5  $\mu\text{V/K}$  a 2°C (H. Carreon, Detection of Fretting Damage in Aerospace Materials by Thermoelectric Means, Proc. SPIE 8694, 6 pp. (2013)).

La fase sólida a temperatura más baja puede ser la fase alfa y la fase sólida a temperatura más alta puede ser la fase beta. Para la Ti-6Al-4V, la temperatura puede oscilar entre 860 y 1.020°C. Para el Ti comercialmente puro, la temperatura puede oscilar entre 863 y 903°C. El tamaño de partícula no influye significativamente en el proceso ya que las partículas se forman rápidamente en los intersticios entre partículas. En comparación, la sinterización utiliza un proceso muy lento para mover el metal, de manera que el tamaño de partícula es muy importante.

La densificación de las partículas a compresión de la manera descrita permite ventajosamente mantener sustancialmente los tamaños de grano de las partículas originales. Por lo tanto, las partículas pueden prepararse con técnicas conocidas para exhibir los tamaños de grano deseados en un producto terminado y luego consolidarse usando los métodos del presente documento. Entonces se puede obtener una pieza de forma final o casi final con poca o ninguna preocupación por el procesamiento posterior a la densificación para producir los tamaños de grano deseados, ya que el tamaño de grano inicial sobrevive a la densificación.

Las presiones del orden de 7 a 700 MPa (1 a 10 ksi (kilopondios/pulgada cuadrada)) son relevantes para los métodos y aparatos descritos en el presente documento. Una presión adecuada depende de una variedad de factores, que incluyen el tamaño de grano exhibido por las partículas, el número de ciclos de calentamiento/enfriamiento, la duración de los ciclos de calentamiento/enfriamiento y el grado de densificación deseado. Los granos más grandes usan una presión más alta para lograr una densificación equivalente. Además, menos ciclos y/o ciclos más cortos usan una presión más alta para lograr una densificación equivalente. En general, una mayor densificación utiliza una presión más alta para un tamaño de grano dado. Aun así, los métodos y aparatos descritos en el presente documento logran una mayor densificación con menos presión en comparación con la SPS. En consecuencia, la compresión de las partículas mientras las partículas se calientan y la compresión de las partículas mientras las partículas se enfrían pueden ambas incluir la compresión de las partículas a menos de 50 MPa (7 ksi), por ejemplo, a 21 MPa (3 ksi) o menos, incluyendo 7-21 MPa (1-3 ksi), o 14-21 MPa (2-3 ksi), mientras se alcanza un 95% o más de densificación.

El calentamiento de las partículas puede incluir adicionalmente una transferencia térmica por conducción a las partículas por otros medios diferentes al efecto Peltier. Aunque es menos efectivo, el enfriamiento de las partículas podría incluir adicionalmente una transferencia térmica por conducción desde las partículas por otros medios distintos al efecto Peltier. Se pueden usar técnicas conocidas para la transferencia térmica. La descripción de la Fig. 1 proporciona ejemplos de otros medios de calentamiento y de enfriamiento.

La temperatura de cambio de fase por calentamiento y la temperatura de cambio de fase por enfriamiento son usualmente las mismas, pero pueden ser diferentes, dependiendo de las propiedades de cambio de fase de un material específico constituido por las partículas. Calentar las partículas puede incluir calentar las partículas del 1-10% por encima de la temperatura de cambio de fase. Enfriar las partículas puede incluir enfriar las partículas del 1-10% por debajo de la temperatura de cambio de fase. Se espera que los intervalos de temperatura sean suficientes para un cambio de fase superior al 95% del volumen total de partículas, por ejemplo, el 100%, en cada mitad del ciclo de calentamiento/enfriamiento.

La corriente eléctrica aplicada desde el segundo electrodo a través de las partículas al primer electrodo y la corriente eléctrica aplicada desde el primer electrodo a través de las partículas al segundo electrodo puede ser una corriente eléctrica alterna. La corriente eléctrica alterna puede suministrarse a una frecuencia adaptada a una distancia entre los electrodos. La corriente puede ser de 1-15 A/mm<sup>2</sup> en la unión entre el primer electrodo y las partículas y en la unión entre el segundo electrodo y las partículas.

Las partículas pueden estar contenidas por un volumen total de una pieza inacabada. El cambio de fase de las partículas desde la fase sólida a baja temperatura hasta la fase sólida a alta temperatura puede incluir un cambio de

fase superior al 95% del volumen total, tal como el 100%. El cambio de fase de las partículas desde la fase sólida a temperatura más alta hasta la fase sólida a temperatura más baja puede incluir un cambio de fase superior al 95% del volumen total. Un mayor volumen de partículas cambiadas de fase tiende a aumentar la velocidad de densificación. La densificación de las partículas puede incluir hacer ciclos repetidamente de cambio de fase por calentamiento y cambio de fase por enfriamiento y, por lo tanto, conformar superplásticamente las partículas en una pieza unitaria debido a los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento mientras se comprimen las partículas.

El ciclo del cambio de fase por calentamiento y cambio de fase por enfriamiento puede repetirse más de 10 veces, por ejemplo, de 15 a 30 veces. Se espera que los otros parámetros del proceso descritos en el presente documento permitan que el intervalo descrito de número de ciclos produzca una densificación del 95% o más. Por ejemplo, el procesamiento a 21 MPa (3 ksi) o menos durante 15-30 ciclos y la producción de una densificación del 95% o más representa un aumento notable en la eficiencia del proceso para producir piezas de titanio.

Otro método, con más detalles, incluye la colocación de partículas conductoras de la electricidad que contienen principalmente titanio entre y en contacto con un primer electrodo y con un segundo electrodo. Las partículas proporcionan un camino conductor entre el primer electrodo y el segundo electrodo. El primer electrodo exhibe un primer coeficiente de Seebeck. El segundo electrodo exhibe un segundo coeficiente de Seebeck mayor que el primer coeficiente de Seebeck en  $5 \mu\text{V/K}$  o mayor a una temperatura de cambio de fase de las partículas entre una fase alfa y una fase beta. Las partículas exhiben un tercer coeficiente de Seebeck diferente en al menos un 20% de los coeficientes de Seebeck primero y segundo a la temperatura de cambio de fase de las partículas entre una fase alfa y una fase beta.

El método incluye comprimir las partículas a menos de 50 MPa (7 ksi) mientras se calientan las partículas a una temperatura más alta, del 1-10% por encima de la temperatura de cambio de fase. El calentamiento incluye aplicar una corriente eléctrica desde el segundo electrodo a través de las partículas hasta el primer electrodo y así generar calor debido al efecto Peltier en una unión entre el primer electrodo y las partículas y en una unión entre el segundo electrodo y las partículas. Como resultado del calentamiento, las partículas pasan de la fase alfa a la fase beta.

Después del cambio de fase por calentamiento de las partículas, el método incluye comprimir las partículas a menos de 50 MPa (7 ksi) mientras se enfrían las partículas a una temperatura más baja, del 1-10% por debajo de la temperatura de cambio de fase. El enfriamiento incluye aplicar la corriente eléctrica desde el primer electrodo a través de las partículas hasta el segundo electrodo y así eliminar el calor debido al efecto Peltier en la unión entre el primer electrodo y las partículas y en la unión entre el segundo electrodo y las partículas. Como resultado del enfriamiento, las partículas pasan de la fase beta a la fase alfa. El método incluye hacer ciclos repetidamente de cambio de fase por calentamiento y cambio de fase por enfriamiento y, por lo tanto, conformar superplásticamente las partículas en una pieza unitaria debido a los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento mientras se comprimen las partículas.

A modo de ejemplo, el calentamiento puede incluir adicionalmente transferencia térmica por conducción a las partículas por medios distintos al efecto Peltier. La corriente eléctrica puede ser una corriente eléctrica alterna suministrada a una frecuencia adaptada a una distancia entre los electrodos y a  $1-15 \text{ A/mm}^2$  en la unión entre el primer electrodo y las partículas y en la unión entre el segundo electrodo y las partículas. Cuando las partículas están contenidas por un volumen total de una pieza inacabada, el cambio de fase de las partículas de la fase alfa a la fase beta puede incluir un cambio de fase superior al 95% del volumen total. El cambio de fase de las partículas de la fase beta a la fase alfa también puede incluir un cambio de fase superior al 95% del volumen total. El ciclo de cambio de fase por calentamiento y cambio de fase por enfriamiento puede repetirse 15-30 veces.

La Fig. 1 muestra un ejemplo de un aparato para la densificación de partículas conductoras, tales como polvo metálico cristalino mediante la realización de los métodos descritos en el presente documento. Las características del aparato y su método de operación pueden incorporarse a otros métodos y aparatos descritos en el presente documento. El aparato 100 está dispuesto para proporcionar la densificación del polvo 10 metálico. El polvo 10 está contenido entre las paredes 20 laterales, el electrodo 32 superior y el electrodo 34 inferior. El aparato descansa sobre la placa 22 base. El electrodo 34 inferior está directamente encima del bloque 50 térmico sobre la placa 22 base. Justo encima del electrodo 32 superior se encuentra el bloque 40 térmico. El bloque 40 térmico también sirve como un pistón de empuje y recibe presión 65 en su superficie superior. Los bloques 40 y 50 térmicos son calentados por elementos 60 térmicos, que pueden ser calentadores de resistencia eléctrica o conductos que contienen gases o líquidos calientes fluyendo. Posiblemente, aunque menos efectivo, podría usarse gases o líquidos fríos fluyendo en los conductos para enfriar los bloques 40 y 50 térmicos.

La corriente alterna se alimenta a los electrodos 32, 34 desde la fuente 70 de alimentación conectando los cables 45 y 55. La fuente 70 de alimentación puede ser una fuente de alimentación de CA con una frecuencia adaptada a una distancia entre los electrodos 32, 34. La fuente 70 de alimentación puede tener una frecuencia variable con un rango suficiente para acoplarse a la distancia entre electrodos o estar diseñada para exhibir una frecuencia establecida deseada. Por el contrario, la fuente 70 de alimentación podría incluir una fuente de alimentación de CC junto con un interruptor de polaridad, tal como un amplificador bipolar, de modo que la dirección de la corriente podría invertirse selectivamente, creando una corriente alterna. Para distribuir corriente a los electrodos 32, 34 de manera más

uniforme, los cables de conexión 45, 55 pueden dividirse en hilos 47 y 57 paralelos. Para acomodar el movimiento vertical del pistón 40, el cable 45 de conexión puede tener una parte 90 flexible que se alimenta a través de una ranura 80 en una de las paredes 20 laterales. Las paredes 20 laterales son calentadas por los elementos 25. Los elementos 60 térmicos en el pistón 40 de empuje también pueden tener conexiones flexibles a su fuente de calor, enfriamiento o de energía eléctrica.

El material del electrodo tiene una conductividad eléctrica suficiente para transportar una corriente suficiente para el proceso sin calentar significativamente nada más que el polvo metálico. Al mismo tiempo, el material del electrodo es lo suficientemente fuerte mecánicamente como para transmitir una presión de densificación suficiente al polvo metálico sin sufrir daños mecánicos. Los electrodos 32, 34 se muestran paralelos, lo que aumenta la uniformidad de la distribución de temperatura durante el calentamiento y el enfriamiento, pero podrían no ser paralelos.

La Fig. 1 muestra el electrodo 32 superior en contacto con toda una superficie superior de polvo 10 y el electrodo 34 inferior en contacto con toda una superficie inferior de polvo 10. Los electrodos 32, 34 en contacto con todas las superficies superior e inferior de polvo 10 aumentan la uniformidad de la distribución de calor durante el calentamiento o el enfriamiento por efecto Peltier. Aun así, es concebible que en cambio los electrodos se puedan segmentar y distribuir a través de las superficies superior y/o inferior del polvo 10. Hacer esto podría reducir la cantidad de material utilizado para los electrodos, por ejemplo, para procesar grandes piezas. La uniformidad de la distribución de calor podría disminuir de tal manera que se justificaría un mayor tiempo de procesamiento, pero el coste de un mayor tiempo de procesamiento en comparación con los ahorros en el coste en electrodos podría equilibrarse.

Para los fines del presente documento, el conformado superplástico se produce sometiendo el polvo 10 a ciclos por encima y por debajo de una temperatura de cambio de fase, mientras que el polvo 10 está bajo una carga de compresión. En el ejemplo de titanio comercialmente puro, el cambio de fase es entre las fases alfa y beta y ocurre a aproximadamente 883°C. La temperatura de cambio de fase es a menudo una función débil de la presión. El propósito de realizar el cambio de fase es proporcionar un cambio de forma para los granos individuales, por el que pueden deslizarse unos por delante de otros bajo presión durante el cambio de fase hacia una formación más densa.

El proceso para el aparato 100 comienza con los elementos 25 y 60 térmicos que llevan el sistema a una temperatura justo por debajo de la temperatura de cambio de fase, por ejemplo, del 1-10 % por debajo. Luego se aplica la presión 65. Luego, la fuente 70 de alimentación se enciende para que la corriente fluya en un circuito y entre los electrodos 32 y 34 a través del polvo 10 de metal. El flujo de corriente calienta la mayor parte del polvo 10 de metal por calentamiento por efecto Joule, en el que el calentamiento volumétrico es proporcional al cuadrado de la densidad de corriente.

El aparato 100 está configurado para que exista un cambio significativo en el coeficiente de Seebeck en las uniones de los electrodos 32, 34 y en el polvo 10 metálico. Como se muestra en las Figs. 2 y 3, el polvo 10 metálico exhibe un coeficiente ( $S_{10}$ ) de Seebeck mayor que el del electrodo 34 ( $S_{34}$ ) y, a su vez, el electrodo 32 exhibe un coeficiente ( $S_{32}$ ) de Seebeck mayor que el del polvo 10 metálico ( $S_{10}$ ). Mediante el efecto Peltier, las diferencias de coeficientes producen un flujo de calor en las uniones entre los electrodos 32, 34 y el polvo 10 metálico. La Fig. 2 muestra la generación de calor "H" en las uniones para la corriente "i" en una dirección descendente. La Fig. 3 muestra la eliminación del calor "H" en las uniones para la corriente "i" en una dirección de corriente ascendente.

La corriente podría alternarse cambiando periódicamente la dirección, es decir, a intervalos regulares de tiempo de ambas polaridades. Se observaría en una onda sinusoidal que la señal alcanza gradualmente picos positivos y negativos a 1/4 y a 3/4 del período. En los métodos y aparatos descritos en el presente documento, existe un beneficio al usar una forma de onda diferente en la que la corriente se aplica de manera más uniforme durante la primera y la segunda mitades del período, tal como en una onda cuadrada. De esa manera, la duración de las partes de calentamiento y enfriamiento del ciclo puede reducirse usando toda o sustancialmente toda una corriente seleccionada durante cada mitad del período.

La selección de la frecuencia de la corriente alterna es una función de la distancia entre los electrodos, en otras palabras, del grosor de la pieza que se está conformando. Una mayor distancia entre los electrodos (una pieza más gruesa) garantiza un período más largo para obtener un grado equivalente de cambio de fase debido a mayores volumen y masa. En consecuencia, existe un beneficio al dirigir la corriente entre los electrodos a través de una dimensión más delgada de una pieza para reducir el tiempo de ciclo.

Se puede seleccionar un tiempo de ciclo (que determina la frecuencia) suficiente para un cambio de fase superior al 95%, por ejemplo, el 100%, del volumen total desde la fase sólida a temperatura más baja hasta la fase sólida a temperatura más alta durante el calentamiento y para un cambio de fase más del 95%, por ejemplo el 100%, del volumen total desde la fase sólida a temperatura más alta hasta la fase sólida a temperatura más baja durante el enfriamiento. Los tiempos de ciclo adecuados dependen del tamaño de la pieza y de la composición. Para las aplicaciones esperadas de los métodos y aparatos descritos en el presente documento, un tiempo de ciclo desde aproximadamente 30 segundos (p. ej., para piezas pequeñas de Ti comercialmente puro) hasta 120 minutos (p. ej., para piezas grandes y complejas de Ti-6Al-4V) proporcionaría una disminución significativa del tiempo del ciclo en



comparación con los métodos conocidos. En consecuencia, para una pieza del mismo tamaño y composición densificada en el mismo grado, los métodos y aparatos descritos en el presente documento permiten reducir el tiempo de densificación global en comparación con los procesos que no incluyen la generación y eliminación de calor por efecto Peltier utilizando las propias partículas.

5 En base a las descripciones en el presente documento, es evidente que los parámetros pueden seleccionarse de modo que el tiempo de ciclo de corriente alterna sea periódico. Sin embargo, la corriente alterna podría ser aperiódica en una circunstancia en la que el tiempo de calentamiento y el tiempo de enfriamiento se seleccionan para que sean diferentes. Se podrían justificar diferentes tiempos, por ejemplo, si el aumento por encima de la temperatura de transición es de grado diferente a la caída por debajo de la temperatura de transición. Además, dependiendo de las técnicas de calentamiento y enfriamiento seleccionadas, un paso de enfriamiento puede llevar más tiempo que un paso de calentamiento (o viceversa) incluso cuando la elevación y descenso de la temperatura son iguales. Un posible ejemplo, discutido en más detalle a continuación, incluye vencer el calentamiento por efecto Joule mientras se aplica corriente eléctrica para producir un efecto Peltier de enfriamiento.

15 Para comprender cómo el calentamiento por efecto Joule y el efecto Peltier permiten acelerar el ciclo de cambio de fase, primero considérese cómo funcionaría un sistema que dependiera únicamente del calentamiento y enfriamiento de los bloques térmicos. Comiencese con todo a la temperatura de cambio de fase y con el polvo metálico en la fase a temperatura más baja. El proceso continúa con los bloques térmicos llevados a cierta temperatura por encima de la temperatura de cambio de fase. El calentamiento lleva tiempo debido a la capacidad de calor sensible de los bloques térmicos. Una vez que la temperatura del bloque térmico está por encima de la del polvo metálico, el calor fluye hacia el polvo metálico por conducción térmica.

20 Inicialmente, la temperatura del polvo metálico se mantiene igual con todo el calor utilizado para cambiar la fase del polvo metálico en la unión del polvo y el bloque térmico. No existe gradiente de temperatura en todo el espesor del polvo, por lo que no fluye calor al interior del polvo. De hecho, una vez que el cambio de fase se produce en la unión, la temperatura aumenta significativamente por encima de la temperatura de cambio de fase para hacer que el calor fluya a la siguiente subcapa desde la unión. Por lo tanto, se lleva efectivamente la temperatura de todo el polvo metálico a una temperatura significativamente superior a la temperatura de cambio de fase para realizar un cambio de fase en toda la capa de polvo. Para volver a pasar la fase a la fase a temperatura más baja, se baja la temperatura de los bloques térmicos. Entonces el mismo fenómeno ocurre a la inversa.

25 Con el calentamiento por efecto Joule del polvo metálico, el polvo se calienta uniformemente, y el cambio de fase ocurre efectivamente al mismo tiempo en toda la capa de polvo. Además, el polvo metálico no necesita alcanzar una temperatura que sea significativamente más alta que la temperatura de transición. Cuando se enfría para pasar a la fase de temperatura más baja, la ventaja es menos clara, porque con la corriente eléctrica que fluye en el polvo metálico, la tendencia es a calentar. Sin embargo, el efecto Peltier en uno de los bordes comienza a eliminar el calor de manera inmediata, sin la necesidad de bajar la temperatura de los bloques térmicos.

30 La temperatura de los bloques térmicos puede mantenerse en algún valor por debajo de la temperatura de transición y el calentamiento por efecto Joule y el enfriamiento y calentamiento por efecto Peltier pueden usarse para aumentar la velocidad de ciclo. En tal caso, el calentamiento de Peltier en ambas uniones ayuda al polvo metálico a vencer la baja temperatura en esas uniones. Además, el enfriamiento por efecto Peltier en ambas uniones ayuda a devolver el polvo metálico a la baja temperatura en esas uniones. Las temperaturas de los bloques térmicos se pueden subir y bajar para ayudar en el proceso. Sin embargo, en general, es probable que el tiempo de ciclo de la temperatura de los bloques térmicos sea mayor que el del calentamiento por efecto Joule y que el efecto Peltier.

35 Por consiguiente, un aparato incluye un primer electrodo que exhibe un primer coeficiente de Seebeck y un segundo electrodo que exhibe un segundo coeficiente de Seebeck mayor que el primer coeficiente de Seebeck. Una cavidad de matriz entre el primer electrodo y el segundo electrodo permite que las partículas conductoras de la electricidad, cuando se colocan en la misma, entren en contacto con el primer electrodo y con el segundo electrodo y proporcionen un camino conductor entre el primer y el segundo electrodos. Una fuente de alimentación de corriente alterna se conecta eléctricamente al primer electrodo y al segundo electrodo.

40 La fuente de alimentación está configurada para permitir cambiar selectivamente una dirección del flujo de corriente para aplicar una corriente eléctrica desde el segundo electrodo a través de las partículas hasta el primer electrodo o para aplicar la corriente eléctrica desde el primer electrodo a través de las partículas hasta el segundo electrodo. La fuente de alimentación también está configurada para permitir la producción de una frecuencia de corriente suficiente y de una cantidad de corriente suficiente para generar el calentamiento por efecto Peltier y el enfriamiento por efecto Peltier, dependiendo de la dirección del flujo de corriente, en una unión entre el primer electrodo y las partículas y en una unión entre el segundo electrodo y las partículas. La suficiencia de la frecuencia de corriente depende de la distancia entre el primer y el segundo electrodos a través de las partículas. El aparato incluye una prensa de compactación configurada para permitir una compresión suficiente de las partículas cuando se aplica la corriente eléctrica alterna para densificar las partículas debido a los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento mientras se comprimen las partículas.

5 A modo de ejemplo, el segundo coeficiente de Seebeck puede ser mayor que el primer coeficiente de Seebeck en 5  $\mu\text{V/K}$  o más cuando se mide a  $20^\circ\text{C}$ . El primer electrodo puede estar hecho o estar esencialmente hecho de molibdeno o de tungsteno en la unión entre el primer electrodo y las partículas. El segundo electrodo puede estar  
10 hecho o estar esencialmente hecho de paladio, de grafito o de constantán en la unión entre el segundo electrodo y las partículas. El primer electrodo completo puede estar hecho de molibdeno o de tungsteno y/o el segundo electrodo completo puede estar hecho de paladio, de grafito o de constantán. La frecuencia de corriente suficiente puede estar adaptada a una distancia entre los electrodos. La corriente suficiente puede ser de  $1\text{-}15\text{ A/mm}^2$  en la unión entre el primer electrodo y las partículas y en la unión entre el segundo electrodo y las partículas. La  
15 compresión suficiente puede ser inferior a  $50\text{ MPa}$  ( $7\text{ ksi}$ ) aplicados por el primer y/o el segundo electrodos sobre las partículas.

Los inventores contemplan expresamente que las diversas opciones descritas en el presente documento para métodos y dispositivos individuales no pretenden ser tan limitadas, excepto cuando sean incompatibles. Las características y beneficios de los métodos individuales en el presente documento también se pueden usar en  
15 combinación con dispositivos y otros métodos discutidos en el presente documento, aunque no se indique específicamente en otro lugar. Del mismo modo, las características y beneficios de los dispositivos individuales en el presente documento también pueden usarse en combinación con los métodos y otros dispositivos discutidos en el presente documento, aunque no se indique específicamente en otro lugar. En cumplimiento con el estatuto, las realizaciones se han descrito en un lenguaje más o menos específico en cuanto a sus características estructurales y de método. Sin embargo, debe entenderse que las realizaciones no se limitan a las características específicas  
20 mostradas y descritas. Por lo tanto, las realizaciones se reivindican en cualquiera de sus formas o modificaciones dentro del alcance apropiado de las reivindicaciones adjuntas interpretadas de manera apropiada.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método que comprende:

5 colocar partículas conductoras de electricidad entre y en contacto con un primer electrodo (32) y con un segundo electrodo (34), proveyendo las partículas un camino conductor entre el primer electrodo (32) y el segundo electrodo (34), exhibiendo el primer electrodo (32) un primer coeficiente de Seebeck, exhibiendo el segundo electrodo (34) un segundo coeficiente de Seebeck mayor que el primer coeficiente de Seebeck, y exhibiendo las partículas un tercer coeficiente de Seebeck entre el primer y el segundo coeficientes de Seebeck;

10 comprimir las partículas mientras se calientan las partículas a una temperatura más alta por encima de una temperatura para un cambio de fase por calentamiento de una fase sólida a baja temperatura a una fase sólida a temperatura más alta, incluyendo el calentamiento la aplicación de una corriente eléctrica desde el segundo electrodo (34) a través de las partículas hasta el primer electrodo (32) y generando así calor debido al efecto Peltier en una unión entre el primer electrodo (32) y las partículas y en una unión entre el segundo electrodo (34) y las partículas;

15 como resultado del calentamiento, cambiar la fase de las partículas desde la fase sólida a temperatura más baja hasta la fase sólida a temperatura más alta;

20 después del cambio de fase por calentamiento de las partículas, comprimir las partículas mientras se enfrían las partículas hasta una temperatura más baja por debajo de una temperatura de cambio de fase por enfriamiento desde la fase sólida a temperatura más alta hasta la fase sólida a temperatura más baja, incluyendo el enfriamiento la aplicación de una corriente eléctrica desde primer electrodo (32) a través de las partículas hasta el segundo electrodo (34) y eliminando así el calor debido al efecto Peltier en la unión entre el primer electrodo (32) y las partículas y en la unión entre el segundo electrodo (34) y el partículas;

25 como resultado del enfriamiento, cambiar la fase de las partículas desde la fase sólida a temperatura más alta hasta la fase sólida a temperatura más baja; y densificar las partículas debido a los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento mientras se comprimen las partículas.

30 2. El método de la reivindicación 1, en donde el segundo coeficiente de Seebeck es mayor que el primer coeficiente de Seebeck en  $5 \mu\text{V/K}$  o más a las temperaturas de los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento y el tercer coeficiente de Seebeck es diferente en al menos un 20% del primer y del segundo coeficientes de Seebeck a las temperaturas de los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento.

3. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedente, en donde las partículas contienen principalmente titanio, la fase sólida a temperatura más baja es la fase alfa y la fase sólida a temperatura más alta es la fase beta.

4. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la compresión de las partículas mientras se calientan las partículas y la compresión de las partículas mientras se enfrían las partículas conllevan ambas la compresión de las partículas a menos de 50 MPa (7 ksi).

35 5. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde el calentamiento incluye adicionalmente la transferencia térmica por conducción a las partículas por otros medios distintos al efecto Peltier.

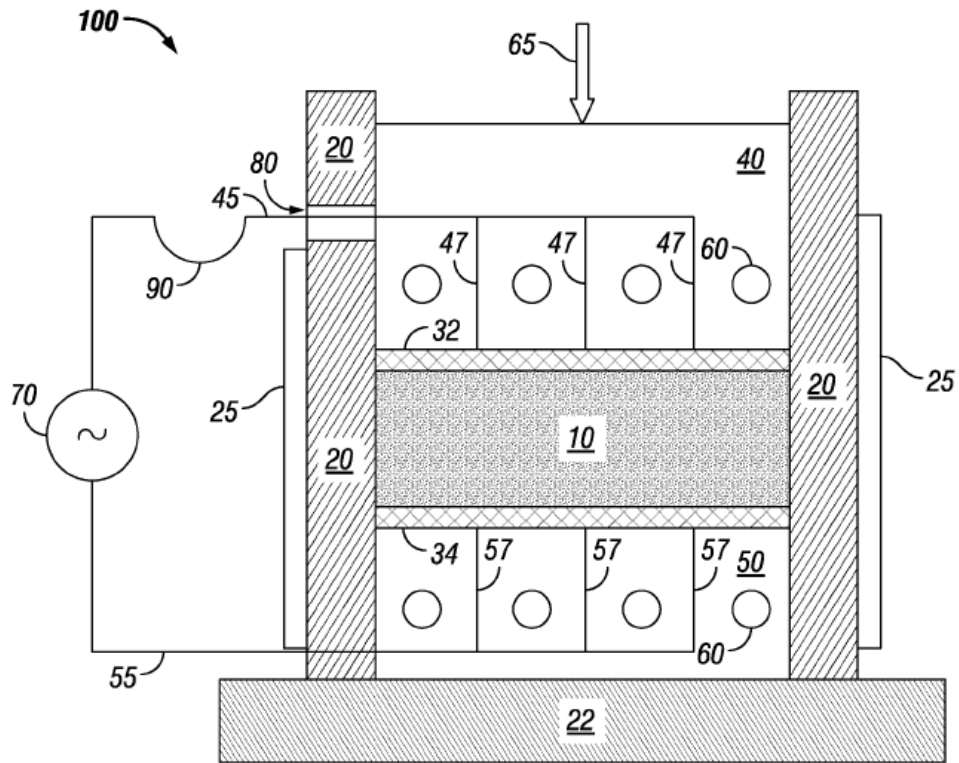
40 6. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la temperatura para el cambio de fase por calentamiento y la temperatura para el cambio de fase por enfriamiento son las mismas, el calentamiento conlleva calentar las partículas del 1-10% por encima de la temperatura de cambio de fase y el enfriamiento conlleva enfriar el partículas del 1-10% por debajo de la temperatura de cambio de fase y en donde, opcionalmente, el calentamiento conlleva calentar las partículas del 1-10% por encima de la temperatura de cambio de fase medida en grados centígrados y el enfriamiento conlleva enfriar las partículas del 1-10% por debajo de la temperatura de cambio de fase medida en grados centígrados.

45 7. El método de cualquier reivindicación precedente en donde la corriente eléctrica aplicada desde el segundo electrodo (34) a través de las partículas hasta el primer electrodo (32) y la corriente eléctrica aplicada desde el primer electrodo (32) a través de las partículas hasta el segundo electrodo (34) es una corriente eléctrica alterna.

8. El método de la reivindicación 7, en donde la corriente eléctrica alterna se suministra a una frecuencia adaptada a la distancia entre los electrodos y a  $1-15 \text{ A/mm}^2$  en la unión entre el primer electrodo (32) y las partículas y en la unión entre el segundo electrodo (34) y las partículas.

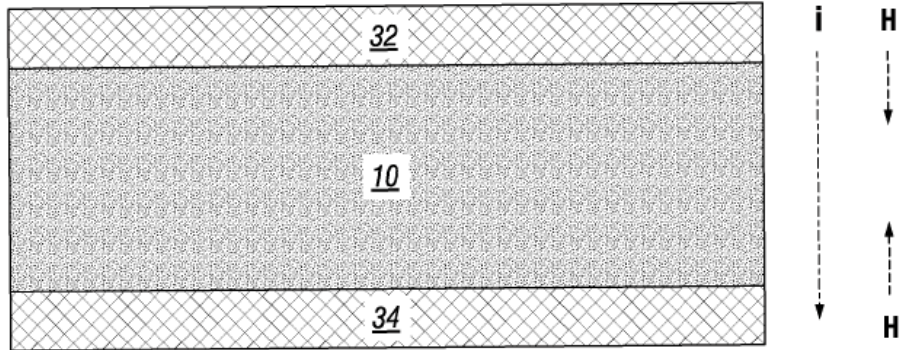
50 9. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde las partículas están contenidas por un volumen total de una pieza inacabada, el cambio de fase de las partículas desde la fase sólida a temperatura más baja hasta la fase sólida a temperatura más alta conlleva un cambio de fase superior al 95% del volumen total y el cambio de fase de las partículas desde la fase sólida a temperatura más alta hasta la fase sólida a temperatura más baja conlleva un cambio de la fase superior al 95% del volumen total.

10. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la densificación de las partículas comprende hacer ciclos repetidamente de cambio fase por calentamiento y de cambio de fase por enfriamiento y, por lo tanto, conformar superplásticamente las partículas en una pieza unitaria debido a los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento mientras se comprimen las partículas.
- 5 11. El método de la reivindicación 10, en donde el ciclo de cambio de fase por calentamiento y cambio de fase por enfriamiento se repite más de 10 veces.
12. Un aparato que comprende:
- un primer electrodo (32) que exhibe un primer coeficiente de Seebeck y un segundo electrodo (34) que exhibe un segundo coeficiente de Seebeck mayor que el primer coeficiente de Seebeck;
- 10 una cavidad de matriz entre el primer electrodo (32) y el segundo electrodo (34) tal que las partículas conductoras de la electricidad, cuando se colocan en la misma, entran en contacto con el primer electrodo (32) y con el segundo electrodo (34) y proveen un camino conductor entre el primero y el segundo electrodos;
- una fuente (70) de alimentación de corriente alterna conectada eléctricamente al primer electrodo (32) y al segundo electrodo (34);
- 15 estando la fuente (70) de alimentación configurada para permitir cambiar selectivamente la dirección del flujo de corriente para aplicar una corriente eléctrica desde el segundo electrodo (34) a través de las partículas hasta el primer electrodo (32) o para aplicar la corriente eléctrica desde el primer electrodo (32) a través de las partículas hasta el segundo electrodo (34);
- 20 estando la fuente (70) de alimentación configurada para permitir la producción de una frecuencia de corriente suficiente y de una cantidad de corriente suficiente para generar el calentamiento por efecto Peltier y el enfriamiento por efecto Peltier, dependiendo de la dirección del flujo de corriente, en una unión entre el primer electrodo (32) y las partículas y en una unión entre el segundo electrodo (34) y las partículas, dependiendo la suficiencia de la frecuencia de la corriente de una distancia entre el primer y el segundo electrodo a través de las partículas;
- 25 una prensa de compactación configurada para permitir una compresión suficiente de las partículas cuando se aplica la corriente eléctrica alterna para densificar las partículas debido a los cambios de fase por calentamiento y por enfriamiento mientras se comprimen las partículas.
13. El aparato de la reivindicación 12, en donde el segundo coeficiente de Seebeck es mayor que el primer coeficiente de Seebeck en  $5 \mu\text{V/K}$  o más cuando se mide a  $20^\circ\text{C}$ .
- 30 14. El aparato de la reivindicación 12 o de la reivindicación 13 en donde el primer electrodo (32) está hecho de molibdeno o de tungsteno en la unión entre el primer electrodo (32) y las partículas y/o el segundo electrodo (34) está hecho de paladio, de grafito, o de aleación de 55% de cobre - 45% de níquel en la unión entre el segundo electrodo (34) y las partículas.
- 35 15. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 en donde la frecuencia de corriente suficiente se corresponde con una distancia entre los electrodos, la corriente suficiente abarca de  $1\text{-}15 \text{ A/mm}^2$  en la unión entre el primer electrodo (32) y las partículas y en la unión entre el segundo electrodo (34) y las partículas, y la compresión suficiente conlleva menos de  $50 \text{ MPa}$  ( $7 \text{ ksi}$ ) aplicados por el primer y/o el segundo electrodo (34) sobre las partículas.



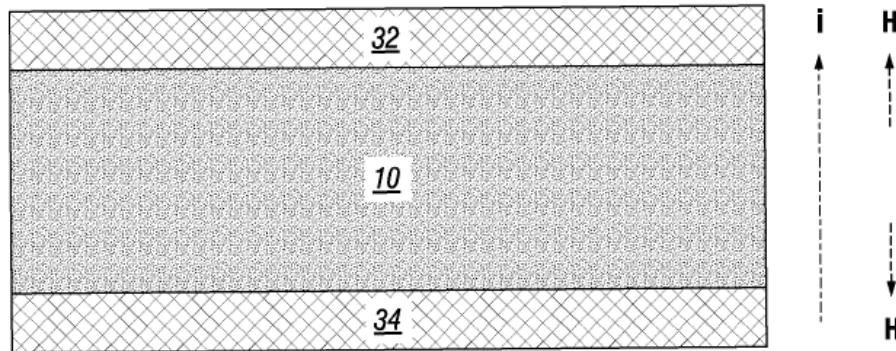
**FIG. 1**

$$S_{32} > S_{10} > S_{34}$$



**FIG. 2**

$$S_{32} > S_{10} > S_{34}$$



**FIG. 3**

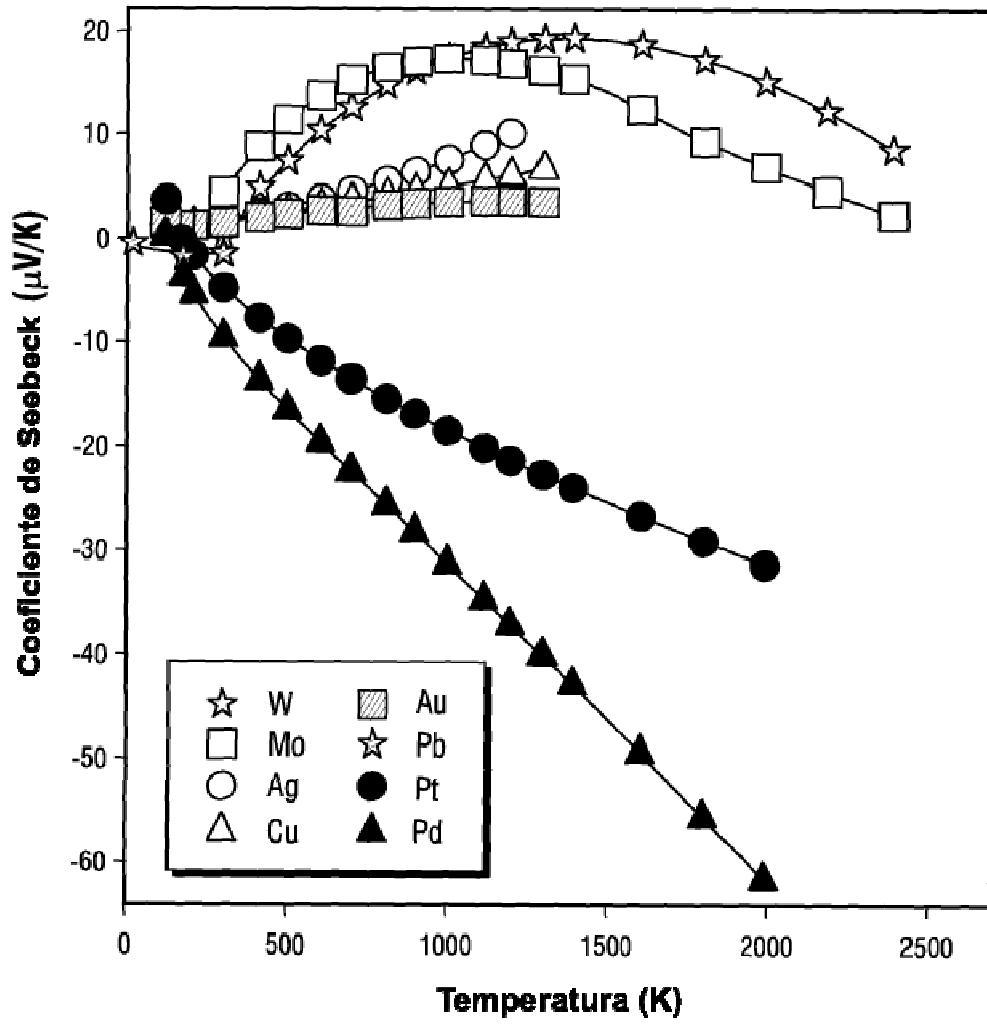


FIG. 4