

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 799**

51 Int. Cl.:

C04B 35/01	(2006.01)	C23C 16/32	(2006.01)
C04B 35/111	(2006.01)		
C04B 35/46	(2006.01)		
C04B 35/468	(2006.01)		
C04B 35/645	(2006.01)		
B22F 3/105	(2006.01)		
B28B 3/02	(2006.01)		
C04B 41/45	(2006.01)		
C04B 41/50	(2006.01)		
C04B 41/52	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.11.2016** **PCT/EP2016/076555**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017** **WO17076971**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2016** **E 16793810 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019** **EP 3371128**

54 Título: **Matriz y pistón de aparato de SPS, aparato de SPS que los comprende, y procedimiento de sinterización, densificación o ensamblaje en una atmósfera oxidante que utiliza este aparato**

30 Prioridad:

04.11.2015 FR 1560561

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.06.2020

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
Bâtiment "Le Ponant D", 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ALLEMAND, ALEXANDRE;
LARGETEAU, ALAIN;
U-CHAN CHUNG, SEU;
LE PETITCORPS, YANN y
ROGER, JÉRÔME**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 765 799 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

Matriz y pistón de aparato de SPS, aparato de SPS que los comprende, y procedimiento de sinterización, densificación o ensamblaje en una atmósfera oxidante que utiliza este aparato

Campo técnico

La invención trata sobre una matriz y un pistón de un aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado ("*Spark Plasma Sintering*" o SPS en inglés), que permiten utilizar este dispositivo en una atmósfera oxidante, en concreto en aire y a una temperatura elevada, por ejemplo superior a 700 °C, y que puede alcanzar por ejemplo hasta 1.450 °C.

La invención trata además sobre un dispositivo de SPS que comprende esta matriz y este pistón, o más precisamente un aparato de SPS que comprende una cámara de sinterización, densificación o ensamblaje, constituida por dicha matriz y por dos de dichos pistones.

Finalmente, la invención se refiere a un procedimiento de sinterización, densificación, o ensamblaje por SPS en una atmósfera oxidante, en concreto en aire, y a una temperatura elevada, por ejemplo superior a 700 °C, y que puede alcanzar hasta 1.450 °C, utilizando dicho aparato.

El campo técnico de la invención se puede definir, en general, como el de la sinterización, densificación, o ensamblaje por la técnica de SPS.

Estado de la técnica anterior

La tecnología de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado, o sinterización (o densificación) bajo corriente eléctrica pulsada ("*Spark Plasma Sintering*" o "SPS" en inglés) también se conoce con las denominaciones en inglés de "*Field Activated Sintering*" o FAS "*Field Activated Sintering Technique*" o FAST, o incluso "*Pulsed Electric Current Sintering*" o PECS.

Las primeras solicitudes de patente [1], [2] relativas a esta tecnología fueron presentadas por K. INOUE a finales de 1960.

Pero ha sido necesario esperar hasta finales de 1990 para que el número de patentes y publicaciones concernientes a la técnica de "SPS" aumente de forma exponencial. En Europa, el número de máquinas de "SPS" ha aumentado realmente a principios de la década de 2000.

La "SPS" es una técnica de sinterización que consiste en aplicar simultáneamente sobre la muestra sólida o pulverulenta a densificar, o sobre las piezas a ensamblar, una presión uniaxial e impulsos ("pulsos") de corriente eléctrica de alta intensidad que provocan un aumento de la temperatura de la muestra.

La corriente se aplica en forma de trenes de impulsos de corriente, por ejemplo con un periodo de 3,3 ms, cuya intensidad puede alcanzar varios miles de amperios, por ejemplo de hasta 8.000 o incluso 50.000 A.

Los polvos o piezas pueden estar fabricadas de materiales metálicos, cerámicos, o polímeros.

La corriente eléctrica se aplica a la muestra por medio de un montaje, ensamblaje, de placas o espaciadores ("*spacers*" en inglés) y de los pistones, generalmente de grafito, el polvo se introduce en el interior de una prensa de preformar, también llamada matriz o camisa ("*die*" en inglés), generalmente de grafito, entre dos pistones.

Más exactamente, se representa en la Figura única, el principio de funcionamiento de un aparato de SPS y sus principales componentes. El polvo a sinterizar se coloca en una cámara (1) que se define en el interior de una matriz ("*die*" en inglés) o camisa, por ejemplo de grafito (2), entre un pistón ("*punch*" en inglés) superior (3) y un pistón inferior (4). Más exactamente, la cámara (1) se encuentra en la matriz (2) entre el extremo superior del pistón inferior (4) y el extremo inferior del pistón superior (3).

Los pistones son generalmente de grafito.

Se aplica una presión (5) a estos pistones (3, 4) y se aplica una corriente continua (6) a los electrodos superior (7) e inferior (8). La presión y la corriente aplicadas, respectivamente, al electrodo superior (7) y al electrodo inferior (8) se transmiten al pistón superior (3) y al pistón inferior (4) respectivamente a través de espaciadores, o placas o discos, superiores (9, 10) e inferiores (11, 12) también generalmente de grafito.

El polvo (1), los pistones (3, 4), la matriz o camisa de grafito (2) y una porción de los espaciadores (9, 11) se introducen en un recinto al vacío (13).

En lugar y en el sitio del polvo de sinterización, se puede colocar en la cámara (1) entre los dos pistones (3, 4) una pieza, por ejemplo de cerámica, a densificar, o bien dos piezas por ejemplo de cerámica a ensamblar a fin de tener en la matriz la sucesión pistón-1ª pieza, por ejemplo de cerámica-2ª pieza, por ejemplo de cerámica-pistón.

- 5 El montaje, ensamblaje, está constituido por la prensa de preformar, la matriz, los pistones y los espaciadores, las placas es el único, en el recinto al vacío, en aumentar la temperatura.

La temperatura se controla generalmente por medio de un pirómetro óptico que también controla la energía eléctrica inyectada en el montaje. Como ya se ha mencionado anteriormente, las corrientes utilizadas durante la sinterización pueden ser de hasta 50.000 A.

El principal interés de la tecnología "SPS" es la posibilidad de densificar muestras, en sí mismas muy refractarias, tales como cerámicas, en tiempos muy cortos del orden de algunos minutos, por ejemplo de 5 a 10 minutos.

- 15 La velocidad de sinterización a menudo permite minimizar el crecimiento de granos y conseguir para ciertos materiales una densidad próxima al 100 %.

Convencionalmente, los dispositivos de SPS funcionan al vacío.

- 20 En estos montajes convencionales al vacío, como el que se representa en la Figura única, el uso de matrices y pistones de grafito (junto con los espaciadores, placas, discos de grafito) es particularmente adecuado.

Sin embargo, existe también el trabajo llevado a cabo en una atmósfera neutra. Pero en todos los casos, esto conduce a una presión parcial de oxígeno muy baja en el interior de la cámara.

- 25 En cualquier caso, la sinterización, por lo tanto, tiene lugar en una atmósfera neutra o al vacío, de lo contrario, el grafito se oxida a baja temperatura (400 °C), la matriz, y los pistones se deterioran muy rápidamente.

- 30 Sin embargo, existen numerosos campos en los que sería muy interesante llevar a cabo una sinterización por SPS en una atmósfera oxidante, en concreto en aire.

De este modo, por ejemplo, la sinterización en aire por SPS aparece como una técnica de densificación que puede constituir una alternativa a las técnicas de densificación utilizadas en la actualidad (por ejemplo, sinterización libre en aire) para la densificación de todos los materiales óxidos, como por ejemplo TiO_2 , o Al_2O_3 , o bien, por ejemplo, las estructuras de perovskita de tipo $\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{MnO}_{3-x}$ para la elaboración de materiales termoeléctricos [3].

De hecho, en general, las propiedades de transporte de los óxidos son altamente dependientes de las lagunas de oxígeno en su estructura atómica.

- 40 Por lo tanto, el dominio de estas lagunas de oxígeno durante la sinterización por SPS es crucial para las propiedades finales del material. Mediante la realización de la sinterización por SPS en una atmósfera oxidante, por ejemplo, aire en aire, impediría la reducción de los óxidos, y controlaría bien las lagunas de oxígeno. Esto confirma que sería muy interesante llevar a cabo la sinterización por SPS en una atmósfera oxidante, en concreto en el aire.

- 45 Sin embargo, la sinterización por SPS en una atmósfera oxidante, en concreto en el aire no se puede lograr en aparatos de SPS convencionales, actuales, ya que estos aparatos constan de matrices y pistones de grafito que se degradan rápidamente en una atmósfera oxidante y a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo de 400 °C. En otras palabras, el grafito está prohibido absolutamente en los aparatos de SPS que funcionan en una atmósfera oxidante, en concreto en aire.

50 Uno solo documento, a saber el documento [3], se refiere a la posibilidad de utilizar la técnica de SPS en aire y propone, para constituir la matriz del aparato de SPS, materiales capaces de reemplazar el grafito.

- 55 Más precisamente, el documento [3] se interesa por la sinterización de $\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{MnO}_{3-x}$ por la técnica de SPS y compara:

- i) la sinterización por la técnica de SPS convencional, es decir, con un aparato que comprende una matriz de grafito, llevándose la sinterización a cabo al vacío a 900 °C;
- ii) la sinterización por la técnica de SPS, con un aparato que comprende una matriz de carburo de tungsteno WC, llevándose la sinterización a cabo en aire a una temperatura que puede alcanzar hasta 600 °C;
- iii) la sinterización por la técnica de SPS, con un aparato que comprende un molde de aleación metálica (Inconel 718), llevándose la sinterización a cabo en aire a una temperatura que puede alcanzar hasta 700 °C.

- 65 Cabe señalar que los materiales destinados a constituir las matrices de los aparatos de SPS deben presentar tres características fundamentales, a saber: deben ser conductores de la corriente eléctrica, resistir a la oxidación a la temperatura de trabajo, por ejemplo hasta 1.450 °C, y mantener buenas propiedades mecánicas con el fin de

transmitir la presión.

Entre los materiales que constituyen las matrices de los aparatos de SPS en el documento [3], tanto el carburo de tungsteno WC como Inconel 718 son conductores, en cambio, el carburo de tungsteno WC se oxida muy rápidamente a partir de 500-600 °C, lo que no permite utilizarlo más allá, e Inconel 718 pierde sus propiedades mecánicas más allá de 600 °C. Por lo tanto, estos materiales no se podrían utilizar para temperaturas por encima de 700-800 °C.

El documento [4] describe una herramienta, el aparato convencional que consta de una matriz y los pistones de SiC monolítico.

Pero, como el SiC monolítico es un semiconductor, se requiere duplicar una cámara de grafito para permitir el paso de los impulsos de corriente.

Un aparato así diseñado, con una duplicación de grafito, permite alcanzar presiones más altas que el aparato convencional presentado en el documento [4]. Sin embargo, no funciona en el aire debido a la presencia de grafito.

Tal aparato se comercializa actualmente para un uso pero sólo al vacío o en gas inerte a una presión superior a los aparatos convencionales.

El documento [5] menciona un aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico de pulsos SPS que contiene una matriz de grafito y pistones de grafito. La matriz y los pistones están protegidos por láminas de carbono. Para el uso de estas láminas es más fácil retirar la cerámica después de la sinterización.

De cuanto antecede se deduce que existe una necesidad de un aparato de SPS, y un procedimiento de SPS utilizando este aparato, que permiten sinterizar, densificar, o ensamblar polvos o piezas, en una atmósfera oxidante, en concreto en una atmósfera de aire, y a una temperatura elevada, por ejemplo superior o igual a 700 °C u 800 °C y esto sin que el aparato de SPS y en concreto la matriz y los pistones del mismo no sean degradados o deteriorados incluso después de varias operaciones de sinterización, densificación o ensamblaje.

El objetivo de la presente invención es, entre otros, responder a esas necesidades.

El objetivo de la presente invención es proporcionar tal aparato y tal procedimiento que no presente los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los procedimientos y aparatos de la técnica anterior y que resuelvan los problemas de los procedimientos y aparatos de la técnica anterior.

El objetivo de la presente invención es superar estos inconvenientes y aportar una solución a estos problemas mediante la modificación de un mínimo de elementos en los aparatos de SPS existentes.

Descripción de la invención

Este objeto y otros se consiguen de acuerdo con la invención, en primer lugar, proporcionando una matriz de aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado, caracterizada por que dicha matriz está fabricada de grafito y las superficies exteriores de dicha matriz están recubiertas de una capa de carburo de silicio de un espesor de 1 a 10 µm, estando dicha capa de carburo de silicio además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tantalio y carburo de titanio, teniendo dicha o dichas otras capas cada una un espesor de 1 a 10 µm.

En el caso en el que las superficies exteriores de la matriz estén recubiertas, además con la capa de carburo de silicio con una o más capas de carburo que no sea carburo de silicio, la primera capa que recubre dichas superficies exteriores, es siempre una capa de SiC, puesto que esta capa presenta las mejores propiedades de protección contra la oxidación.

En otras palabras, en el caso en el que las superficies exteriores de la matriz se recubren con varias capas, se forma con ello un revestimiento multicapa, mientras que la capa de este revestimiento multicapa más cercana a dichas superficies exteriores es una capa de carburo de silicio.

Este objetivo y otros se consiguen de acuerdo con la invención también proporcionando un pistón de aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado, caracterizado por que dicho pistón está fabricado de grafito y las superficies exteriores de dicho pistón están recubiertas de una capa de carburo de silicio con un espesor de 1 a 10 µm, estando dicha capa de carburo de silicio además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo hafnio, carburo de tantalio y carburo de titanio, o teniendo dicha o dichas otras capas cada una un espesor de 1 a 10 µm.

En el caso en el que las superficies exteriores del pistón se recubran además con la capa de carburo de silicio con una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio, la primera capa que cubre dichas superficies

exteriores, es siempre una capa de SiC puesto que esta capa presenta las mejores propiedades de protección contra la oxidación.

En otras palabras, en el caso en el que las superficies externas del pistón estén recubiertas de varias capas, se forma con ello un revestimiento multicapa, mientras que la capa de este revestimiento multicapa más cercano a dichas superficies exteriores es una capa de carburo de silicio.

La matriz y el pistón de aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS de acuerdo con la invención se distinguen fundamentalmente de las matrices y pistones de aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS, convencionales, de la técnica anterior. De hecho, las matrices y pistones de la técnica anterior están constituidos únicamente por grafito, mientras que la matriz y el pistón de acuerdo con la invención son, de hecho, de grafito, pero las superficies exteriores de dicha matriz y dicho pistón se recubren con una capa de carburo de silicio de un espesor específico.

Dicha capa de carburo de silicio está además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tántalo y carburo de titanio, teniendo cada una de esta o estas capas también un espesor específico.

Una matriz y un pistón de aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado, de grafito, cuyas superficies exteriores están recubiertas de una capa de carburo de silicio de un espesor específico de 1 a 10 μm ni se describen ni se sugieren en la técnica anterior.

A fortiori, una matriz y un pistón de aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado, de grafito, cuyas superficies exteriores están recubiertas de una capa de carburo de silicio SiC de un espesor específico de 1 a 10 μm , estando dicha capa de SiC además recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tántalo y carburo de titanio, teniendo cada una de esta o estas capas también un espesor específico de 1 a 10 μm , ni se describen ni se sugieren en la técnica anterior.

La matriz y el pistón de acuerdo con la invención, por lo tanto, combinan un núcleo de grafito con una envoltura, capa superficial de SiC, estando dicha capa de carburo de silicio además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio.

Así, en la matriz y el pistón de acuerdo con la invención, se tiene beneficio de las propiedades de protección contra la oxidación durante el funcionamiento del aparato de SPS en una atmósfera oxidante, atribuidas por la capa de SiC, que están provistas de las superficies exteriores de la pieza de acuerdo con la invención, mientras se mantienen las propiedades conductoras del grafito indispensables para SiC.

En otras palabras, la capa de SiC constituye un revestimiento de protección contra la oxidación (PAO) que protege el grafito durante el funcionamiento del aparato de SPS en una atmósfera oxidante y permite sorprendentemente utilizar una matriz y pistones constituidos esencialmente por grafito, con sus propiedades indispensables conductoras de la electricidad, mientras que esto fue prohibido absolutamente en la técnica anterior.

Un prejuicio es por lo tanto superado por la matriz y el pistón de acuerdo con la invención.

El carburo de silicio (SiC) es muy interesante para formar PAO, en concreto PAO resistentes a las altas temperaturas, por ejemplo superiores a 800 °C, debido a que forma, con el oxígeno del aire, un óxido que, más allá de 1.300 °C, tiene la permeabilidad al oxígeno más baja de todos los óxidos. Por otra parte, en ciertas condiciones de temperatura y presión parcial de O₂, forma una fase vítrea que permite cubrir el carbono que obstruye los posibles poros y grietas.

De acuerdo con la invención, el revestimiento de SiC sobre las piezas de grafito de un aparato de SPS que están más estresadas a alta temperatura, es decir, la matriz y los pistones permiten sorprendentemente realizar una sinterización en una atmósfera oxidante, en concreto en el aire sin degradación de estas piezas e incluso a una temperatura elevada superior o igual a 700 °C, lo cual no era posible en la técnica anterior.

El pistón y la matriz de acuerdo con la invención presentan las tres características fundamentales enunciadas anteriormente que deben poseer estas piezas, a saber: son conductores de la corriente eléctrica, resisten a la oxidación a la temperatura de trabajo, por ejemplo por encima de 700 °C y hasta 1450 °C, y mantienen buenas propiedades mecánicas con el fin de transmitir la presión.

El pistón y la matriz de acuerdo con la invención pueden ser fácil, rápida, y simplemente preparados a bajo coste, de hecho, es suficiente por ejemplo revestir una capa de SiC (estando dicha capa de carburo de silicio además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio), la matriz y los pistones de grafito de un aparato convencional, para obtener el pistón y la matriz de acuerdo con la invención.

Por lo tanto, con cambios mínimos, fáciles, rápidos y baratos, aportados a los pistones y matrices convencionales de

grafito, y el aparato que los comprende, se obtienen ventajas considerables en la implementación del procedimiento de SPS.

5 Ventajosamente, las superficies exteriores de dicha matriz se recubren con una capa de carburo de silicio por un procedimiento de deposición química en fase de vapor "CVD", y dicha capa de carburo de silicio está además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tántalo y carburo de titanio, por un procedimiento de deposición química en fase de vapor "CVD".

10 Ventajosamente, las superficies exteriores de dicho pistón están recubiertas de una capa de carburo de silicio por un procedimiento de deposición química en fase de vapor "CVD", y dicha capa de carburo de silicio está además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tántalo y carburo de titanio, por un procedimiento de deposición química en fase de vapor "CVD".

15 Se prefiere el procedimiento de deposición química en fase de vapor para depositar la capa de carburo de silicio y eventualmente la o las otras capas, ya que presenta la doble ventaja de ser rápido y barato.

20 El objetivo de la presente invención y otros, se consiguen entonces proporcionando un aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS que comprende una matriz y dos pistones, que definen una cámara de sinterización, densificación o ensamblaje capaz de recibir un polvo a sinterizar, una pieza a densificar, o piezas a ensamblar, caracterizado por que dicha matriz es una matriz de acuerdo con la invención como se ha descrito anteriormente, y dichos pistones son pistones de acuerdo con la invención como se ha descrito anteriormente.

25 El aparato de acuerdo con la invención difiere de los dispositivos de la técnica anterior únicamente por el hecho de que comprende la matriz y los pistones de acuerdo con la invención, recubiertos con una capa de SiC (teniendo dicha capa de carburo de silicio además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio), en lugar de la matriz y los pistones convencionales, de la técnica anterior, completamente de grafito. La modificación a llevar a cabo de los dispositivos existentes es mínima y la sustitución de la matriz y los
30 pistones convencionales con la matriz y los pistones de acuerdo con la invención se puede hacer fácilmente, simplemente, de forma rápida y a bajo costo.

El aparato de acuerdo con la invención presenta todos los efectos sorprendentes y ventajas debidas de manera inherente a la matriz y a los pistones de acuerdo con la invención que este aparato comprende. La mayoría de estos
35 efectos sorprendentes y ventajas ya se han descrito anteriormente.

La invención se refiere, además, a un procedimiento de sinterización de un polvo, densificación de una pieza, o ensamblaje de dos piezas por un procedimiento de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS en una atmósfera oxidante, caracterizado por que dicho procedimiento utiliza el aparato de sinterización en caliente con
40 un campo eléctrico pulsado SPS como se ha descrito anteriormente.

El procedimiento de acuerdo con la invención difiere de los procedimientos de la técnica anterior por que dicho procedimiento utiliza un aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS de acuerdo con la invención que comprende la matriz y los pistones de acuerdo con la invención, recubiertos con una capa de SiC
45 (teniendo dicha capa de carburo de silicio además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio), en lugar de la matriz y los pistones convencionales, de la técnica anterior, completamente de grafito.

El procedimiento de acuerdo con la invención presenta todos los efectos sorprendentes y ventajas debidos de forma inherente a la utilización del aparato de acuerdo con la invención, que comprende, la matriz y los pistones de acuerdo con la invención. La mayoría de estos efectos sorprendentes y ventajas ya se han descrito anteriormente.

En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención gracias al aparato que comprende la matriz y los pistones de acuerdo con la invención que utiliza permite por primera vez poder implementar el procedimiento de
50 SPS con éxito en una atmósfera oxidante tal como aire, a temperaturas elevadas que pueden alcanzar por ejemplo hasta 1.450 °C. Se demuestra en los ejemplos proporcionados a continuación.

Con respecto a un procedimiento de SPS convencional que usa un aparato de SPS convencional con una matriz y los pistones de grafito sin recubrir, los parámetros del procedimiento son sólo ligeramente modificados, de modo que
60 las ventajas obtenidas son muy importantes.

Ventajosamente, la atmósfera oxidante se selecciona entre atmósferas de gas que contienen oxígeno, como oxígeno (puro), aire, como aire ambiente, y aire enriquecido con oxígeno.

65 Esta atmósfera es la que prevalece en el recinto (13) del aparato de SPS como se ha descrito anteriormente.

Este recinto ya no está al vacío, el aparato se encuentra simplificado y se realizan también ahorros significativos.

Ventajosamente durante el procedimiento de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS, se aplica una corriente eléctrica pulsada suficiente para que el polvo, la pieza, o piezas eleven la temperatura del polvo, de la pieza, o piezas hasta una temperatura al menos igual a 700 °C u 800 °C, preferentemente de 700 °C u 800 °C a 2.500 °C, más preferentemente de 700 °C u 800 °C a 1.450 °C, más preferentemente de 900 °C a 1.450 °C, más preferentemente de 1.100 °C a 1.450 °C.

Ventajosamente, después de la sinterización del polvo, la densificación de la pieza o el ensamblaje de las dos piezas por el procedimiento de sinterización con campo eléctrico pulsado SPS, se enfría el polvo sinterizado, la pieza densificada, o el ensamblaje de las dos piezas, preferentemente hasta la temperatura ambiente, y se recupera el polvo sinterizado enfriado, la pieza densificada enfriada, o el ensamblaje de las dos piezas enfriadas.

El polvo a sinterizar, la pieza a densificar, o las piezas a ensamblar pueden ser de un material seleccionado entre metales, aleaciones de metal, óxidos de metales o metaloides, comprendiendo óxidos mixtos de metales o metaloides, carburos de metales o metaloides, nitruros de metales o metaloides, y sus mezclas.

Ventajosamente, se puede realizar la sinterización de un polvo de un óxido de metal o metaloide o de una mezcla de polvos de óxidos de metal o metaloide.

Ventajosamente, el o los óxidos de metal o metaloide es(son) seleccionado(s) entre TiO_2 , Al_2O_3 , BaTiO_3 , y perovskitas, por ejemplo de fórmula $\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{MnO}_{3-x}$.

La sinterización, densificación, o ensamblaje en aire presentan muchas ventajas que ya han sido mencionadas anteriormente.

Sinterizar en aire permite controlar la estequiometría de oxígeno de materiales sinterizados, particularmente óxidos. Esto permite controlar no sólo sus propiedades eléctricas, sino también todas sus otras propiedades, tales como las propiedades magnética, dieléctrica, etc.

De hecho, todas estas propiedades dependen de la estequiometría del oxígeno.

Los ejemplos proporcionados a continuación llevados a cabo a temperaturas de 900 °C, 1.100 °C y 1.450 °C en el aire demuestran que el procedimiento de acuerdo con la invención se ha aplicado con éxito de manera eficaz.

Otras características y ventajas de la invención resultarán más evidentes tras la lectura de la siguiente descripción detallada, estando esta descripción realizada a modo ilustrativo y no limitativo, junto con el dibujo adjunto.

Breve descripción del dibujo

- La Figura única es una vista esquemática en sección vertical de un ejemplo de aparato SPS convencional, o de un ejemplo de aparato de SPS de acuerdo con la invención que comprende una matriz y pistones de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de modos de realización particulares

En la siguiente descripción de la matriz, del pistón, del aparato y del procedimiento de acuerdo con la invención, se hace referencia a la Figura única.

El aparato mostrado en la Figura única puede ser un aparato convencional que comprende una matriz y pistones convencionales, por ejemplo de grafito, un aparato de acuerdo con la invención que comprende una matriz y pistones de acuerdo con la invención cuyas superficies son recubiertas de una capa de carburo de silicio (estando dicha capa de carburo de silicio además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio).

De hecho, de acuerdo con la invención, basta simplemente con reemplazar los pistones y la matriz, por lo general de grafito, con un aparato convencional, tal como un aparato comercializado actualmente, la matriz y los pistones de acuerdo con la invención para obtener un aparato de acuerdo con la invención y todos los efectos ventajosos de la invención. Tal cambio de matriz y pistones es el cambio más rápido, fácil, y de bajo costo.

La modificación así efectuada de un aparato convencional para obtener un aparato de acuerdo con la invención es mínima y aporta ventajas significativas.

Se puede retirar la matriz y los pistones de grafito de un aparato convencional, recubrirlos con una capa de SiC, y eventualmente una o más capas de carburo que no sea carburo de silicio, luego colocarlos en el aparato.

Además, el recinto (13) representado en la Figura única no está en el caso de un aparato de SPS de acuerdo con la invención, introducido al vacío, sino en una atmósfera oxidante, en concreto en aire, por ejemplo simplemente en aire ambiente.

- 5 Se comienza por describir una matriz (2) de aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención, esta matriz (2) está fabricada de grafito y las superficies exteriores de dicha matriz están recubiertas de una capa de carburo de silicio de un espesor de 1 a 10 μm , estando dicha capa de carburo de silicio eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tántalo y carburo de titanio, teniendo dicha o dichas otras capas cada una un espesor de 1 a 10 μm .

15 Esta matriz (2) puede ser también llamada molde, camisa, matriz, o prensa de preformar y presenta generalmente una forma de tubo o cilindro hueco como se representa en la Figura única.

Esta matriz posee la misma forma y las mismas dimensiones que una matriz de aparato de SPS convencional con la diferencia esencial, sin embargo, que de acuerdo con la invención, las superficies exteriores de dicha matriz se recubren con una capa de carburo de silicio, y además eventualmente con una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tántalo y carburo de titanio, teniendo dicha o dichas otras capas cada una un espesor de 1 a 10 μm .

20 A continuación, se describe un pistón de aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado de acuerdo con la invención. Este pistón puede ser tanto el pistón superior (3) como el pistón inferior (4) mostrado en la Figura única.

De acuerdo con la invención, este pistón (3, 4) está fabricado de grafito y las superficies exteriores de dicho pistón están recubiertas de una capa de carburo de silicio homogénea de un espesor de 1 a 10 μm , estando dicha capa de carburo de silicio eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tántalo y carburo de titanio, teniendo dicha o dichas otras capas cada una un espesor de 1 a 10 μm .

Este pistón (3, 4) presenta generalmente una forma de cilindro sólido, tal como se representa en la Figura única.

35 Este pistón posee la misma forma y las mismas dimensiones que un pistón de aparato de SPS convencional con la diferencia esencial que, de acuerdo con la invención, las superficies exteriores de dicho pistón están recubiertas de una capa de carburo de silicio, estando dicha capa de carburo de silicio eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tántalo y carburo de titanio.

40 De acuerdo con la invención, la capa de carburo de silicio es una capa que puede considerarse como capa muy fina o muy delgada. De acuerdo con la invención, se entiende generalmente por capa muy fina o muy delgada a una capa que tiene un espesor de 1 μm a 10 μm .

45 La capa de carburo de silicio se puede depositar sobre las superficies exteriores de la matriz y del pistón de grafito por cualquier procedimiento adecuado conocido por los expertos en la materia.

Del mismo modo, la o las otras capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tántalo y carburo de titanio, se pueden depositar por cualquier procedimiento adecuado conocido por los expertos de la materia.

50 La matriz y el pistón que están así recubiertos pueden ser una matriz y un pistón convencional de grafito, disponibles comercialmente. Como ya se ha indicado anteriormente, se puede por ejemplo retirar los aparatos y los pistones de grafito de un aparato convencional y recubrirlos con una capa de SiC, estando dicha capa de carburo de silicio además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio, antes de colocarlos en el aparato.

Un procedimiento preferido es el procedimiento de deposición química en fase de vapor ("*Chemical Vapor Deposition*" o "CVD" en inglés).

60 Los expertos en la materia saben cómo elegir los parámetros del procedimiento de CVD, a saber, en particular, el precursor, la temperatura de deposición, los caudales de gas (por ejemplo, precursor e hidrógeno), y la duración del procedimiento para obtener en un pistón o una matriz de grafito una capa de SiC de espesor deseado.

65 Del mismo modo, los expertos en la materia saben cómo elegir los parámetros del procedimiento de CVD, a saber, en particular, el precursor, la temperatura de deposición, los caudales de gas (por ejemplo, precursor e hidrógeno), y

la duración del procedimiento para obtener en un pistón o una matriz de grafito una capa de HfC, TiC o TaC del espesor deseado.

Los parámetros del procedimiento de deposición química en fase de vapor, generalmente llevada a cabo en un horno de deposición química en fase de vapor CVD pueden, a modo de ejemplo, ser los siguientes para la deposición de la capa de SiC:

- Precursor utilizado: MTS (metiltriclorosilano),
- Temperatura de deposición: 900 °C a 1.200 °C, por ejemplo 975 °C;
- Caudal de hidrógeno: 300 a 600 sccm, por ejemplo 450 sccm ("*standard cubic centimeters per minute*" en inglés, es decir, centímetros cúbicos estándar por minuto);
- Caudal de MTS: 50 a 250 sccm, por ejemplo, 150 sccm;
- Duración del tratamiento: 0,5 horas a 5 horas, por ejemplo 2,5 horas;
- Espesor de la deposición: 1 a 10 µm.

Se puede variar fácilmente el espesor de la deposición, por ejemplo, aumentando la duración de deposición a una temperatura dada.

Los parámetros del procedimiento de deposición química en fase de vapor que se han dado anteriormente, son puramente ilustrativos, a modo de ejemplo y por lo tanto no son de ninguna manera limitantes.

Ahora se describirá un aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS de acuerdo con la invención.

El aparato de SPS de acuerdo con la invención comprende una matriz (2) y dos pistones (3, 4), que definen una cámara de sinterización, densificación o ensamblaje (1) capaz de recibir un polvo a sinterizar, una pieza a densificar o piezas a ensamblar, siendo dicha matriz (2) una matriz de acuerdo con la invención, y siendo dichos pistones (3, 4) pistones de acuerdo con la invención.

Como se ha mencionado anteriormente, la descripción de un aparato de SPS ya llevada a cabo anteriormente en relación con la Figura única adjunta también se aplica en su totalidad al aparato de acuerdo con la invención.

Sin embargo, el aparato de acuerdo con la invención comprende una matriz y los pistones de acuerdo con la invención que son una matriz y pistones de grafito cuyas superficies están recubiertas de una capa de carburo de silicio, eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio, y no una matriz y pistones convencionales de grafito, sin recubrir.

Eventualmente, en el aparato de acuerdo con la invención, los espaciadores, placas, discos, si están fabricados de grafito, pueden, como la matriz y los pistones, estar recubiertos con una capa de carburo de silicio que tiene un espesor de 1 a 10 µm, estando dicha capa de carburo de silicio además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tántalo y carburo titanio, teniendo dicha o dichas otras capas cada una un espesor de 1 a 10 µm.

Sin embargo, es menos crucial recubrir los espaciadores, placas, discos con una capa de carburo de silicio y eventualmente con una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio puesto que la temperatura de los espaciadores, placas y discos aumenta menos que la temperatura de la matriz y los pistones. De hecho, la temperatura de los espaciadores, placas y discos sólo aumenta hasta un máximo de aproximadamente 300 °C a 400 °C, temperatura a la que el grafito no se oxida.

Además, como se ha indicado anteriormente, el recinto (13) representado en la Figura única, no está necesariamente, en el caso de un aparato de SPS de acuerdo con la invención, introducido al vacío.

A continuación se describirá el procedimiento de acuerdo con la invención de sinterización de un polvo, densificación de una pieza o ensamblaje de dos piezas por un procedimiento de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS que utiliza el aparato de acuerdo con la invención.

La siguiente descripción se da en relación con la sinterización de un polvo o de una mezcla de polvos, pero podría ser aplicada, con una cierta adaptación al ámbito del experto en la materia para la densificación de una pieza, o para el ensamblaje de dos piezas.

El polvo o polvos a sinterizar, pueden ser de un material seleccionado entre metales, aleaciones de metales, óxidos de metales o metaloides, comprendiendo óxidos mixtos de metales o metaloides, carburos de metales o metaloides, y nitruros de metales o metaloides.

Ventajosamente, es posible llevar a cabo la sinterización de un polvo de un óxido de metal o metaloide o una mezcla de polvos de óxidos de metal o metaloide.

Ventajosamente, el o los óxidos de metal o metaloide es(son) seleccionados entre TiO_2 , Al_2O_3 , BaTiO_3 , y perovskitas, por ejemplo de fórmula $\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{MnO}_{3-x}$.

Generalmente se comienza introduciendo el polvo o mezcla de polvos en el interior del molde, prensa de preformar, camisa, matriz de grafito recubierta de SiC del aparato, máquina, dispositivo de "SPS", de acuerdo con la invención, descrito anteriormente.

Generalmente, se introduce una lámina de grafito flexible, tal como el producto vendido con el nombre comercial POPYEX® de la sociedad Carbone Lorraine entre el polvo o mezcla de polvos y las paredes internas del molde y entre el polvo o mezcla de polvos y pistones. Esta lámina está destinada a prevenir que el o los polvos reaccionen con el molde y los pistones y conservarlos.

El POPYEX® puede estar recubierto sobre una de sus caras, a saber, la cara en contacto con el polvo o la mezcla de polvos, con una capa de nitruro de boro BN.

El BN actúa como una barrera de difusión entre el o los polvos y el grafito.

De acuerdo con la invención, la lámina de grafito flexible, POPYEX® se puede omitir, debido a que el SiC está recubierto con la matriz y los pistones, también permite bloquear la difusión del carbono procedente de la matriz y de los pistones hacia el material a sinterizar. Se trata de una ventaja adicional proporcionada por la matriz y los pistones de acuerdo con la invención con relación a las matrices y pistones de la técnica anterior de grafito puro, sin recubrimiento con SiC.

El molde de grafito recubierto con SiC también puede estar recubierto con un fieltro de grafito para limitar la radiación.

La prensa de preformar, la matriz, la camisa, el molde y los pistones se introducen entonces en la máquina de SPS como la máquina descrita en la Figura única.

De acuerdo con la invención, el recinto (13) no es puesto al vacío, pero se introduce en una atmósfera oxidante.

Esta atmósfera puede ser especialmente una atmósfera de oxígeno (puro), aire o aire enriquecido con oxígeno.

Sólo el recinto (13) puede permanecer en aire ambiente.

Cabe señalar que en el procedimiento de acuerdo con la invención utilizando el aparato de SPS de acuerdo con la invención, unos parámetros de entre los parámetros que rigen el procedimiento de sinterización, densificación, o ensamblaje, se modifican con respecto a un procedimiento convencional que utiliza un aparato convencional de SPS con una matriz y pistones no recubiertos con una capa de SiC. La diferencia fundamental entre un procedimiento convencional y el procedimiento de acuerdo con la invención es que en este último, gracias al aparato específico que se implementa, la sinterización se lleva a cabo en una atmósfera oxidante.

Acto seguido se aplica una presión suficiente a dicha mezcla de polvos y simultáneamente, se aplica una corriente eléctrica pulsada suficiente al polvo o mezcla de polvos para elevar la temperatura del polvo o mezcla de polvos a una temperatura suficiente para provocar una sinterización del polvo o mezcla de polvos.

En otras palabras, cuando se encuentra todo en contacto (matriz, pistones, mezcla), se puede generar una corriente eléctrica con el fin de 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, pueden aplicarse 2.000 A sin riesgo de dañar la matriz. Para diámetros más grandes, tales como 20 mm, se pueden aplicar 4.000 A o más.

La corriente eléctrica pulsada aplicada tiene generalmente de 1 A a 50.000 A para producir un aumento de temperatura hasta una temperatura (temperatura de reposo) generalmente al menos igual a 700 °C u 800 °C, preferentemente de 700 °C u 800 °C a 2.500 °C, más preferentemente de 700 °C u 800 °C a 1.450 °C, más preferentemente de 900 °C a 1.450 °C, más preferentemente de 1.100 °C a 1.450 °C, por ejemplo 900 °C, 1.100 °C o 1.450 °C.

La presión aplicada al mismo tiempo corresponde a una fuerza aplicada de 0,01 MPa a 500 MPa.

Preferentemente, la presión aplicada es de acuerdo con la invención generalmente de 1 a 200 MPa y la intensidad aplicada es preferentemente de 500 a 8.000 A. Preferentemente, la presión es de 10 a 150 MPa, más preferentemente de 20 a 100 MPa, por ejemplo 40 MPa.

Preferentemente, la intensidad es de 200 a 6.000 A, más preferentemente de 300 a 1.000 A.

Los valores de presión y de intensidad se eligen dentro de los intervalos anteriores de modo que la temperatura del polvo o mezcla de polvos se eleva a una temperatura (temperatura de reposo) que permite sinterizar el polvo o mezcla de polvos.

- 5 Tal temperatura es al menos igual a 700 °C u 800 °C, preferentemente de 700 °C u 800 °C a 2.500 °C, más preferentemente de 700 °C u 800 °C a 1.450 °C, más preferentemente de 900 °C a 1.450 °C, más preferentemente de 1.100 °C a 1.450 °C, por ejemplo 900 °C, 1.100 °C o 1.450 °C.

- 10 La duración durante la que se mantiene dicha temperatura (también llamada temperatura de reposo), por ejemplo de 1.450 °C, duración que también puede ser denominada duración o tiempo de reposo es una duración corta generalmente de 0 a 10 minutos, preferentemente de 0 a 7 minutos, por ejemplo de 3 o 5 minutos.

Cuando el tiempo de reposo es igual a 0, esto significa que se produce un aumento de temperatura hasta la temperatura máxima y que la temperatura desciende hasta la temperatura ambiente sin que se observe un reposo.

- 15 Tenga en cuenta que esta duración de reposo es, en todos los casos, muy baja, en comparación con otros procedimientos de sinterización.

- 20 Del mismo modo, el tiempo de ciclo sin incluir el enfriamiento, y la duración global, total del ciclo completo con enfriamiento, se reducen.

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

- 25 En general, es importante controlar el descenso de la temperatura y la presión con el fin de evitar el agrietamiento del material, a saber, el polvo sinterizado.

- 30 El enfriamiento del material se lleva a cabo generalmente de manera no demasiado brusca, como pueden comprender los expertos en la materia en este campo de la técnica. Por lo tanto, en general se observa una velocidad de enfriamiento de 1 °C a 600 °C por minuto, por ejemplo de 10 °C a 100 °C/min desde el reposo de temperatura.

- 35 El enfriamiento se puede realizar con una sola rampa de acuerdo con la inercia térmica de la máquina de la temperatura de reposo a la ambiente.

O, preferentemente, el enfriamiento se lleva a cabo por rampas sucesivas de temperatura que presentan pendientes diferentes, por lo que el enfriamiento se puede realizar por ejemplo como se indica: 45 °C/min de la temperatura de reposo a 600 °C; a continuación, enfriamiento según la inercia térmica de la máquina de 600 °C hasta ambiente.

- 40 Es obvio para el experto en la materia que el ciclo de temperatura-presión se debe optimizar para cada tipo de polvo o mezcla de polvos de precursores, aplicado.

- 45 En cambio, independientemente de las subidas, bajadas o duraciones de los reposos de temperatura y presión, la simultaneidad (variaciones) de la temperatura y presión es indispensable para la sinterización adecuada del polvo o mezcla de polvos.

- 50 Ventajosamente, los parámetros de temperatura y, por lo tanto, de intensidad y de presión (o de fuerza aplicada, dependiendo de la presión de la superficie de apoyo según la relación conocida $P = F/S$) no se aplican, desde la temperatura ambiente y una presión de 0 MPa, de forma brusca, instantánea, sino que se elevan gradualmente desde la temperatura ambiente (generalmente 20 °C a 25 °C) y una presión de 0 MPa.

- 55 Para la temperatura (regulada por la intensidad), se llevará a cabo de este modo preferentemente un aumento gradual con una rampa, o varias rampas que presentan eventualmente diferentes pendientes, estando estas rampas eventualmente separadas por reposos intermedios, a fin de alcanzar la temperatura máxima mencionada anteriormente, también llamada temperatura de reposo o de sinterización.

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

- 60 En general, para alcanzar la temperatura máxima, por ejemplo de 900 °C, 1.100 °C o 1400 °C, se ajusta preferentemente el aumento de temperatura de las rampas para ser la más cercana posible a una rampa de 80 °C/minuto o 100 °C/minuto.

- 65 De acuerdo con la invención, durante la sinterización, se puede observar un primer reposo a una primera temperatura y después un segundo reposo o reposo final a la temperatura máxima o temperatura de sinterización.

- El primer reposo puede llevarse a cabo a una temperatura de 600 °C, hasta 800 °C, por ejemplo de 600 °C, durante una duración de 1 a 5 minutos, por ejemplo de 3 minutos;
- El segundo reposo puede llevarse a cabo a una temperatura de 900 °C hasta 1.450 °C, por ejemplo de 1.100 °C, durante una duración de 0 a 20 minutos, por ejemplo de 5 minutos.

5 Para la presión, se podrá, de la misma manera, llevar a cabo ventajosamente un aumento progresivo con una rampa, o varias rampas que presentan eventualmente diferentes pendientes, estando estas rampas eventualmente separadas por reposos intermedios, con el fin de llegar hasta la presión máxima indicada anteriormente, también llamada presión de reposo o de sinterización.

10 La o dichas rampas de presión generalmente tienen una pendiente de 1 MPa/min a 40 MPa/min, preferentemente de 40 MPa/min.

15 El aumento de la temperatura y el aumento de la presión que sean progresivos o no, se realizan preferentemente de forma simultánea, al mismo tiempo, con una misma duración.

Si varias rampas de presión y varias rampas de temperatura se llevan a cabo, las correspondientes rampas de presión y de temperatura preferentemente tienen la misma duración.

20 Mediante la aplicación de los parámetros de temperatura (y por tanto de intensidad) y/o de presión (y por lo tanto de fuerza aplicada) de manera progresiva y no de manera brusca, súbita, instantánea, se evita de este modo someter el material a tensiones excesivas y no hay que lamentar ninguna rotura del material.

25 A modo de ejemplo, un aumento de la temperatura, desde la temperatura ambiente (generalmente 20 °C a 25 °C), hasta 1.450 °C, podrá realizarse de la siguiente manera:

- temperatura ambiente a 600 °C: aproximadamente 4 minutos;
- reposo a 600 °C: aproximadamente 1 minuto;
- de 600 °C a 1.450 °C: aproximadamente 8 minutos;
- 30 - reposo a 1.450 °C: aproximadamente 5 minutos;
- enfriamiento de 1.450 °C a la temperatura ambiente: duración condicionada por la inercia térmica de la máquina, por ejemplo de 10 minutos a 30 minutos, en concreto 20 minutos.

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

- 35 - de 0 a 40 MPa, a partir del tiempo 0 (momento en el que el calentamiento comienza desde la temperatura ambiente, es decir, el inicio de la primera rampa de temperatura): aproximadamente 1 minuto.
- reposo a 40 MPa: aproximadamente 21 minutos.
- de 40 MPa a 0 MPa: aproximadamente 2 minutos.

40 La corriente se aplica como una serie de trenes de impulsos ("pulsos"); cada serie, tren, está constituida por un número determinado y ajustable de "pulsos". Las series (trenes) están separadas entre sí por un tiempo durante el cual la corriente aplicada es nula.

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención, se utiliza generalmente impulsos de 1 a 5 ms, por ejemplo de 3,3 ms de periodo, ensamblados generalmente en trenes de 1 a 15, por ejemplo 12 impulsos, estando cada tren generalmente separado por 1 a 15 periodos, por ejemplo 2 periodos, de la duración (tal como 3,3 ms) anteriormente, sin corriente.

50 Es posible cambiar estos valores, pero la corriente siempre debe mantener la misma geometría, a saber, trenes de impulsos más o menos separados por periodos variables sin corriente.

La tensión aplicada es de unos pocos voltios, generalmente de 1 a 8 voltios, preferentemente de 2 a 7 voltios, normalmente 3 voltios para 500 A.

55 Tras el enfriamiento, generalmente hasta temperatura ambiente, por ejemplo de 20 °C a 25 °C, se recupera el material, a saber, el polvo sinterizado, preparado por el procedimiento de acuerdo con la invención en el aparato de "SPS".

60 Una descripción similar se podría hacer para la densificación de una pieza o del ensamblaje de dos piezas por el procedimiento de acuerdo con la invención.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos, dados a modo ilustrativo y no limitativo.

65 Ejemplos

En el ejemplo 1, se fabrican matrices y pistones de un aparato de SPS de acuerdo con la invención, es decir matrices y pistones cuyas superficies exteriores están recubiertas de una capa de carburo de silicio SiC, de un espesor de 1 a 10 μm .

- 5 En los ejemplos 2, 3 y 4, la sinterización se lleva a cabo por SPS en aire, respectivamente, a 900 °C, 1.100 °C y 1.450 °C, respectivamente, de un polvo de TiO_2 , de un polvo de BaTiO_3 , y de un polvo de Al_2O_3 , por medio de un aparato de SPS equipado con la matriz y los pistones recubiertos con una capa de SiC fabricados en el ejemplo 1.

Ejemplo 1.

- 10 En este ejemplo 1, se fabrican una matriz y dos pistones de un aparato de SPS de acuerdo con la invención, es decir, matrices y pistones cuyas superficies exteriores están recubiertas de una capa de carburo de silicio SiC, de un espesor de 1 a 10 μm .

- 15 Para ello, se tratan en un horno de deposición química en fase de vapor CVD, las matrices y pistones de grafito de un aparato de SPS como el de la Figura única con el fin de recubrir las superficies exteriores de estas matrices y pistones de grafito de una capa de carburo de silicio SiC.

El aparato de SPS es un aparato SPS-Dr Sinter® disponible de la sociedad SPS Syntex Inc®.

- 20 Se retiran los pistones y la matriz del aparato y son recubiertos por CVD.

Los parámetros de los tratamientos de deposición química en fase de vapor son los siguientes:

- 25 - el precursor utilizado es MTS (metiltriclorosilano),
 - la temperatura de deposición es de 975 °C;
 - el caudal de hidrógeno es de 450 sccm ("*standard cubic centimeters per minute*" en inglés, es decir, centímetros cúbicos estándar por minuto);
 - el caudal de MTS es de 150 sccm;
 30 - la duración del tratamiento es de 2,5 horas;
 - el espesor de la deposición es de 1 a 10 μm ;

Se puede variar fácilmente el espesor de la deposición, por ejemplo, aumentando la duración de deposición a la temperatura dada.

- 35 Así se fabrican varias matrices y pistones cuyas superficies exteriores están recubiertas de una capa de carburo de silicio SiC, de un espesor de 1 a 10 μm .

- 40 Las matrices y pistones de grafito así tratados, cuyas superficies exteriores están recubiertas de una capa de carburo de silicio SiC, a continuación, se pueden implementar en el aparato de SPS de la misma manera que las matrices y los pistones de grafito no recubiertos.

Ejemplo 2.

- 45 En este ejemplo, se lleva a cabo la sinterización de un polvo de TiO_2 por SPS en aire.

El aparato de SPS es un aparato de SPS DR. SINTER® disponible de la sociedad SPS Syntex Inc® que está equipado con un conjunto constituido por una matriz y por pistones de grafito recubiertos con una capa de SiC como se describe en el ejemplo 1.

- 50 La matriz está rodeada por una camisa de fieltro de carbono.

Los parámetros de sinterización por SPS en aire son los siguientes:

- 55 • Impulsos:
- Impulsos de 3,3 ms de periodo;
 - Trenes de 12 impulsos, separadas por dos periodos de la duración anteriormente sin corriente ("12 ON y 2 OFF");
- 60 • Tensión aplicada: hasta 10 V.
- Ciclo de temperatura:
- 65 - Aumento de la temperatura ambiente hasta 900 °C: 9 minutos;
- Reposo a 900 °C: 3 minutos;
 - Enfriamiento de 900 °C hasta la temperatura ambiente: duración condicionada por la inercia térmica de la

máquina.

- Ciclo de Presión:

De manera simultáneamente con el ciclo de temperatura, el ciclo de presión fue el siguiente:

- Aumento de 0 a 40 MPa (para una fuerza aplicada de 3,1 kN en la superficie de la matriz con un diámetro de 10 mm): 1 minuto;
- Reposo a 40 MPa (3,1 kN): 11 minutos;
- Descenso de la presión de 40 MPa (3,1 kN) a 0 MPa (0 kN): 1 minuto.

Con respecto a un ciclo de SPS convencional, en este ejemplo, de acuerdo con la invención, el vacío no se ha realizado dentro del recinto del aparato de SPS. A lo largo de la duración del experimento, la cámara se mantuvo en aire ambiente.

Comparando visualmente el estado de los pistones y de la matriz antes y después de la sinterización por SPS en aire, es posible comprobar que ninguno de estos elementos esté dañado. El conjunto constituido por la matriz y los pistones puede ser reutilizado.

Ejemplo 3.

En este ejemplo, se lleva a cabo la sinterización de un polvo de BaTiO_3 por SPS en aire.

El aparato de SPS es un aparato de SPS DR. SINTER® disponible de la sociedad SPS Syntex Inc® que está equipado con un conjunto constituido por una matriz y por pistones de grafito recubiertos con una capa de SiC como se describe en el ejemplo 1.

La matriz está rodeada por una camisa de fieltro de carbono.

Los parámetros de sinterización por SPS en aire son los siguientes:

- Impulsos:

- Impulsos de 3,3 ms de periodo;
- Trenes de 12 impulsos, separados por 2 periodos de la duración anteriormente sin corriente ("12 ON y 2 OFF");

- Tensión aplicada: hasta 10 V.

- Ciclo de temperatura:

- Aumento de la temperatura ambiente hasta 1.100 °C: 11 minutos;
- Reposo a 1.100 °C: 5 minutos;
- Enfriamiento de 1.100 °C hasta la temperatura ambiente: duración condicionada por la inercia térmica de la máquina.

- Ciclo de Presión:

De manera simultánea con el ciclo de temperatura, el ciclo de presión fue el siguiente:

- Aumento de 0 a 40 MPa (para una fuerza aplicada de 3,1 kN en la superficie de la matriz con un diámetro de 10 mm): 1 minuto;
- Reposo a 40 MPa (3,1 kN): 15 minutos;
- Descenso de la presión de 40 MPa (3,1 kN) a 0 MPa (0 kN): 1 minuto.

Con respecto a un ciclo de SPS convencional, en este ejemplo, de acuerdo con la invención, el vacío no se ha realizado dentro del recinto del aparato de SPS.

A lo largo de la duración del experimento, la cámara se mantuvo en aire ambiente, como en el ejemplo 2.

Comparando visualmente el estado de los pistones y de la matriz antes y después de la sinterización por SPS en aire, es posible comprobar que ninguno de estos elementos esté dañado, como en el ejemplo 2.

El conjunto constituido por la matriz y los pistones puede ser reutilizado.

Ejemplo 4.

En este ejemplo, se lleva a cabo la sinterización de un polvo de Al_2O_3 por SPS en aire.

El aparato de SPS es un aparato de SPS DR. SINTER® disponible de la sociedad SPS Syntex Inc® que está equipado con un conjunto constituido por una matriz y por pistones de grafito recubiertos con una capa de SiC como se describe en el ejemplo 1.

5 La matriz está rodeada por una camisa de fieltro de carbono.

Los parámetros de sinterización por SPS en aire son los siguientes:

- Impulsos:

- 10
- Impulsos de 3,3 ms de periodo;
 - Trenes de 12 impulsos, separados por 2 periodos de la duración anteriormente sin corriente ("12 ON y 2 OFF");

- 15
- Tensión aplicada: hasta 10 V.
 - Ciclo de temperatura:

- 20
- Aumento de la temperatura ambiente hasta 600 °C: 4 minutos;
 - Reposo a 600 °C: 3 minutos;
 - Aumento de 600 °C a 1.450 °C: 8 minutos;
 - Reposo a 1.450 °C: 5 minutos;
 - Enfriamiento de 1.450 °C hasta la temperatura ambiente: duración condicionada por la inercia térmica de la máquina.

- 25
- Ciclo de Presión:

De manera simultánea con el ciclo de temperatura, el ciclo de presión fue el siguiente:

- 30
- Aumento de 0 a 40 MPa (para una fuerza aplicada de 3,1 kN en la superficie de la matriz con un diámetro de 10 mm): 1 minuto;
 - Reposo a 40 MPa (3,1 kN): 21 minutos;
 - Descenso de la presión de 40 MPa (3,1 kN) a 0 MPa (0 kN): 1 minuto.

Con respecto a un ciclo de SPS convencional, en este ejemplo, de acuerdo con la invención, el vacío no se ha realizado dentro del recinto del aparato de SPS.

35 A lo largo de la duración del experimento, la cámara se mantuvo en aire ambiente, como en los ejemplos 2 y 3.

Como en los dos experimentos anteriores, la matriz está rodeada por un fieltro de carbono.

40 Este fieltro se consume completamente durante el experimento.

La observación visual de la totalidad de la cámara (por totalidad de la cámara se entiende la cámara constituida por la matriz y los pistones) del aparato de SPS que se sinteriza en aire para un reposo a 1.450 °C muestra un conjunto de pistón y matriz muy radiante a 1.450 °C. El fieltro que se va a consumir ya no está obligado por las trenzas de carbono.

La observación visual de la matriz después de la sinterización permite constatar que posee un aspecto azulado y que se han producido picaduras en los bordes. Sólo ha desaparecido el fieltro de carbono que rodeaba el molde, que no había sido recubierto con SiC.

50 Esto muestra el beneficio proporcionado por el revestimiento de SiC de acuerdo con la invención sobre el molde y los dos pistones.

La alúmina obtenida después de la sinterización es translúcida, lo que es evidencia de una densificación casi completa.

Referencias

- 60
- [1] Documento US-A-3.241.956.
 - [2] Documento US-A-3.250.892.
 - [3] J. G. Noudem, S. Quetel-Weben, R. Retoux, G. Chevallier, C. Estrournes, *Scripta Materialia* 68 (2013) 949-952.
 - [4] H. B. Zhang, B. N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, J. H. Lim, K. Hiraga, *Journal of Alloys and Compounds* 508 (2010) 196-199.
 - 65 [5] Xialu Wei *ET AL: Materials*, vol. 8, n.º 9, 10 de septiembre de 2015 (10-09-2015), 6043-6061.

REIVINDICACIONES

1. Matriz de aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado, **caracterizada por que** dicha matriz está fabricada de grafito y las superficies exteriores de dicha matriz están recubiertas de una capa de carburo de silicio de un espesor de 1 a 10 μm , estando dicha capa de carburo de silicio además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tantalio y carburo de titanio, teniendo dicha o dichas otras capas cada una un espesor de 1 a 10 μm .
2. Pistón de aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado, **caracterizado por que** dicho pistón está fabricado de grafito y las superficies exteriores de dicho pistón están recubiertas de una capa de carburo de silicio de un espesor de 1 a 10 μm , estando dicha capa de carburo de silicio además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tantalio y carburo de titanio, teniendo dicha o dichas otras capas cada una un espesor de 1 a 10 μm .
3. Matriz de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las superficies exteriores de dicha matriz están recubiertas de una capa de carburo de silicio por un procedimiento de deposición química en fase de vapor "CVD", y dicha capa de carburo de silicio está además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tantalio y carburo de titanio, por un procedimiento de deposición química en fase de vapor "CVD".
4. Pistón de acuerdo con la reivindicación 2, en donde las superficies exteriores de dicho pistón están recubiertas de una capa de carburo de silicio por un procedimiento de deposición química en fase de vapor "CVD", y dicha capa de carburo de silicio está además eventualmente recubierta de una o más capas de un carburo que no sea carburo de silicio seleccionado entre carburo de hafnio, carburo de tantalio y carburo de titanio, por un procedimiento de deposición química en fase de vapor "CVD".
5. Aparato de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS que comprende una matriz y dos pistones, que definen una cámara de sinterización, densificación o ensamblaje capaz de recibir un polvo a sinterizar, una pieza a densificar, o piezas a ensamblar, **caracterizado por que** dicha matriz es una matriz de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 3 y dichos pistones son pistones de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 4.
6. Procedimiento de sinterización de un polvo, densificación de una pieza, o ensamblaje de dos piezas por un procedimiento de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS en una atmósfera oxidante, **caracterizado por que** dicho procedimiento utiliza el aparato de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado SPS de acuerdo con la reivindicación 5.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la atmósfera oxidante se selecciona entre atmósferas de gas que contienen oxígeno, como oxígeno puro, aire, tal como aire ambiente, y aire enriquecido con oxígeno.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en donde durante el procedimiento de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS, se aplica una corriente eléctrica pulsada suficiente al polvo, a la pieza, o a las piezas, con el fin de elevar la temperatura del polvo, de la pieza, o de las piezas hasta una temperatura al menos igual a 700 °C u 800 °C, preferentemente de 700 °C u 800 °C a 2.500 °C, más preferentemente de 700 °C u 800 °C a 1.450 °C, lo más preferentemente de 900 °C a 1.450 °C, lo más preferentemente de 1.100 °C a 1.450 °C.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde tras la sinterización del polvo, la densificación de la pieza, o el ensamblaje de las dos piezas por el procedimiento de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado SPS, se enfría el polvo sinterizado, la pieza densificada, o el ensamblaje de las dos piezas, preferentemente hasta temperatura ambiente, y se recupera el polvo sinterizado enfriado, la pieza densificada enfriada, o el ensamblaje de los dos piezas enfriadas.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde el polvo a sinterizar, la pieza a densificar, o las piezas a ensamblar son de un material seleccionado entre metales, aleaciones de metales, óxidos de metales o metaloides, comprendiendo óxidos mixtos de metales o metaloides, carburos de metales o metaloides, nitruros de metales o metaloides, y sus mezclas.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en donde se lleva a cabo la sinterización de un polvo de un óxido de metal o metaloide o una mezcla de polvos de óxidos de metal o metaloide.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el o los óxidos de metal o metaloide es(son) seleccionado(s) entre TiO_2 , Al_2O_3 , BaTiO_3 y perovskitas, por ejemplo de fórmula $\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{MnO}_{3-x}$.

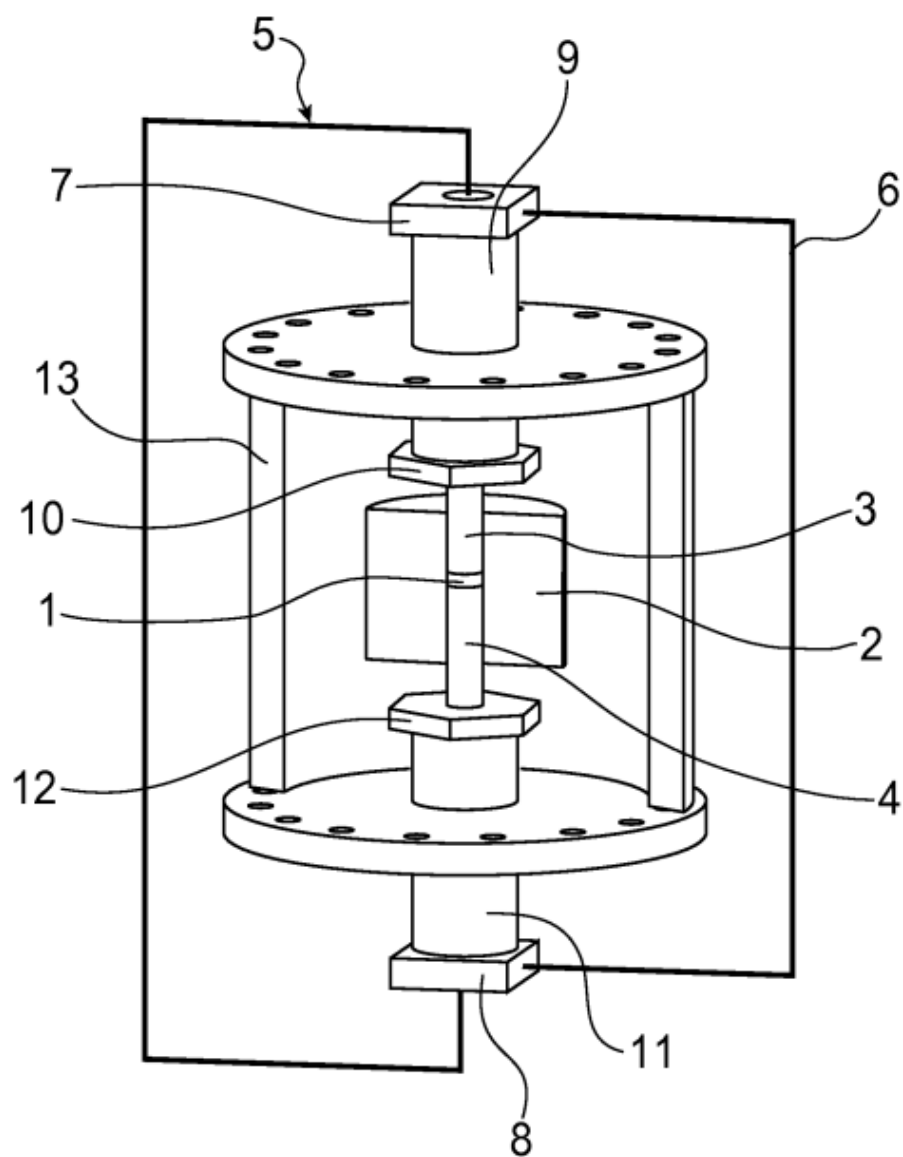


FIGURA ÚNICA