



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 118 026**

② Número de solicitud: 9500128

⑤ Int. Cl.⁶: C04B 37/00

C04B 35/486

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **18.01.95**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.98**

Fecha de concesión: **26.02.99**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.07.99**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.07.99

⑦ Titular/es: **Universidad de Sevilla,
Vicerrectorado de Investigación
y Transferencia Tecnológica.
Valparaiso, 5, 2ª Planta
41013 Sevilla, ES**

⑦ Inventor/es: **Ye, Jiandong y
Domínguez Rodríguez, Arturo**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento para la unión de piezas de materiales cerámicos.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para la unión de piezas de materiales cerámicos.

Un procedimiento para unir piezas o elementos de material cerámico, basado en el deslizamiento de juntas de grano, que consta de los siguientes pasos: después de realizar un tratamiento de las superficies a unir, consistente en un pulido con pasta de diamante, se enfrentan ambas superficies y se aplica una fuerza de compresión tal que permita la deformación superplástica del material, a una temperatura superior o igual a 1.300°C. El deslizamiento de juntas de grano produce una unión perfecta en materiales cerámicos de grano fino ($\leq 1 \mu\text{m}$, en términos generales). Las principales ventajas de este procedimiento son: 1ª) trabajar con temperaturas más bajas y períodos más cortos que en el procedimiento de unión por difusión; y 2ª) no necesita interfase de otros materiales, p. ej. capas intermedias de metal, por lo que las piezas unidas forman un todo, sin discontinuidad a nivel microestructural.

Es de aplicación en cualquier proceso industrial que exija la unión sólida de piezas cerámicas de grano fino.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 118 026 B1

DESCRIPCION

Procedimiento para la unión de piezas de materiales cerámicos.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para unir piezas cerámicas basado en la aplicación de una fuerza y velocidad de compresión y temperatura tales que permiten una unión sólida y efectiva de aquéllas. En la superficie de contacto de las piezas a unir se produce el efecto llamado deslizamiento de juntas de grano (DJG), una rotación a nivel microestructural de granos cristalinos del cerámico que produce una imbricación íntima y sin solución de continuidad. Es de aplicación en la fabricación de elementos cerámicos que, bien por su complejidad o por su tamaño, exijan la unión de piezas más simples.

Estado de la técnica

El uso de materiales cerámicos en aplicaciones industriales requiere a menudo piezas grandes y de formas complejas con la consiguiente dificultad técnica para su fabricación y coste asociado. Resulta interesante, por tanto, desarrollar técnicas que permitan obtener estructuras complejas a partir de formas simples. Dos métodos se utilizan habitualmente: 1) la unión de cerámicos, y 2) el conformado cerámico.

En cuanto a la unión de materiales cerámicos, hay un amplio abanico de técnicas en función de los materiales unidos (cerámicos del mismo o diferentes tipos, cerámicos-metal, ...) y de la utilización o no de una capa de distinto material para realizar la unión. (R. E. Lochman y A. P. Tomsia, 1988).

Distintas técnicas han sido utilizadas, dependiendo de los materiales unidos, tales como: 1) Unión por difusión, 2) Presión isostática en caliente (HIP), 3) Unión por reacción de metal, 4) Soldadura fuerte de metal activa, y 5) Codensificación de capas y cuerpos en verde. (R. E. Lochman y A. P. Tomsia, 1988; J. R. McDermid y R. A. L. Drew, 1991; B. H. Rabin, 1992; J. Li, L. Hermansson y R. Söremark, 1993). Algunas de estas técnicas pueden aplicarse de forma combinada, como por ejemplo unión por difusión y presión isostática en caliente (EP 0 398 134 A1: "Procedimiento para unir piezas mediante difusión de superficies colindantes", Forschungszentrum Jülich GmbH).

El éxito, cuando dos materiales diferentes se unen, depende de factores tales como las propiedades de la capa creada en la unión; de la diferencia de coeficientes de dilatación térmica entre los materiales unidos, que dan lugar a grandes tensiones residuales generadas durante el enfriamiento; etc... (R. E. Lochman y A. P. Tomsia, 1988; J. R. McDermid y R. A. L. Drew, 1991).

Desde la aparición del primer artículo relacionado con el conformado de materiales cerámicos (F. Wakai, S. Sakaguchi y Y. Matsumo, 1986) se ha realizado un gran número de trabajos sobre este tema (A. H. Chokshi, 1993; T. G. Langdon, 1994). Aunque los parámetros experimentales de la ecuación de fluencia superplástica presentan una gran dispersión y diferentes explicaciones han sido sugeridas (A. H. Chokshi, 1993; A. Bravo-León, M. Jiménez-Melendo; A.

Domínguez-Rodríguez y A. H. Chokshi, 1994), es, sin embargo, bien aceptado que el deslizamiento de juntas de grano (DJG) juega un papel importante en el comportamiento superplástico de los cerámicos (A. H. Chokshi, 1993; T. G. Langdon, 1994).

Descripción general de la invención

En base a este mecanismo de DJG, se puede utilizar el carácter superplástico de materiales cerámicos como una nueva técnica de unión de dos piezas de estos materiales. Esta técnica puede ser aplicada a cualquier material cerámico con tamaño de grano pequeño, que es la condición para que presente el carácter superplástico necesario para que se produzca la unión. En general se puede considerar un grano fino aquél cuyo tamaño es $\leq 1 \mu\text{m}$, si bien se puede llegar, en algunos casos, hasta tamaños de $1,6 \mu\text{m}$ y obtener uniones sólidas.

El procedimiento consiste en someter a las piezas que se desea unir, cuyas superficies de contacto han sido previamente pulidas con pasta de diamante, a una fuerza de compresión y temperaturas tales que se produzca la deformación superplástica del material. Bajo estas condiciones, el deslizamiento de juntas de grano garantiza una unión perfecta de las piezas.

Las variables del proceso son: fuerza de compresión, velocidad de compresión, temperatura y tiempo. Las dos primeras vendrán determinadas por la naturaleza del material cerámico; en cuanto a la temperatura y el tiempo, a partir de 1.300°C y períodos de contacto de 1 hora se obtienen uniones efectivas; esto supone una ventaja respecto a otras técnicas que requieren temperaturas más elevadas (p. ej. $1.500-1.600^\circ\text{C}$ para la unión por difusión) y períodos de tiempo más largos.

Descripción detallada y modo de realización

A continuación se describe de forma detallada, a modo de ejemplo de realización de la invención y entendiéndose que no tiene carácter limitativo de la misma, la aplicación de la técnica a la unión cerámica Y-TZP (policristales de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ tetragonal).

Utilizando como material de partida policristales 3 mol % Y-TZP de un tamaño medio de grano de $0,3 \mu\text{m}$, por recocidos ulteriores a 1.600°C y diferentes tiempos, se han obtenido policristales de tamaños de grano de $0,5$, $0,8$ y $1,6 \mu\text{m}$. De estos cuatro tipos de materiales Y-TZP se han cortado muestras de dimensiones $5 \times 3 \times 3 \text{ mm}$, siendo pulidas de forma progresiva con pasta de diamante de hasta $1 \mu\text{m}$.

Dos piezas de cada uno de estos cuatro tipos de material han sido deformadas por compresión a unas velocidades de deformación constantes ($\dot{\epsilon}$) de $1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a temperaturas entre 1.350°C y 1.450°C , en una máquina de ensayos universal INSTRON®. Después de la deformación, las uniones se han observado por microscopía electrónica de barrido, siendo la rigidez de las mismas verificada mediante un ensayo de indentación Vickers.

En las muestras de tamaño de grano $0,3 \mu\text{m}$, los ensayos de compresión se han realizado entre 1.350°C y 1.450°C , dos velocidades de deforma-

ción ($\dot{\epsilon}$) de $1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, y dos deformaciones (ϵ) de 11 % y 4%. La figura 1 muestra las curvas σ - ϵ (relación tensión-deformación) para estas muestras, correspondiendo la parte asintótica de la curva al comportamiento superplástico del material. Se observa que, en general, este comportamiento - y por tanto la unión - se alcanza a partir de deformaciones del 4%.

Para las uniones de las muestras con tamaño de grano 0,5, 0,8 y 1,6 μm se han utilizado los siguientes valores: $T = 1.400^\circ\text{C}$, $\epsilon = 10\%$ y $\dot{\epsilon} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. No se han encontrado diferencias significativas con las diferentes condiciones experimentales empleadas con las muestras de 0,3 μm . En todos los casos se aprecia perfectamente como los granos han girado, indicando que el deslizamiento de juntas de grano es activado durante la deformación. Esta observación está de acuerdo con el modelo que describe el comportamiento superplástico de los cerámicos de grano fino.

Para comprobar la naturaleza de la unión se han realizado tres tipos de indentaciones Vickers. La figura 2 muestra un esquema del ensayo: la imprenta A se hace en el volumen de la muestra, lejos de la unión para evitar la interacción de las fisuras alrededor de la imprenta y la unión; la imprenta B se localiza cerca de la unión, de forma que una fisura la atraviesa; y en el caso C una diagonal de la imprenta está a lo largo de la línea de unión. En todos los casos la carga de indentación ha sido de 100 N.

A raíz de este ensayo puede observarse que las fracturas inter- e intragranular ocurren independientemente de si la fisura es (A), (B) o (C), mostrando claramente que la unión es perfecta. En las imprentas B y C se ha tenido especial cuidado en la medida de las longitudes de las fisuras a lo largo, paralela y perpendicularmente a la unión, no encontrándose diferencias significativas (en la tabla 1 se muestran los valores medios de $2c$ y d).

Usando la ecuación estándar de la dureza Vickers ($H_v = 2,0P/d^2$), donde P es la carga de indentación y d es la longitud de la diagonal de la imprenta, es posible determinar la dureza de estas

muestras, H_v . Los valores de H_v que aparecen en la tabla 1 están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía para la misma clase de materiales.

	0,3 μm	0,5 μm	0,8 μm	1,6 μm
$2c$ (μm)	290 ± 6	280 ± 6	264 ± 5	195 ± 6
d (μm)	122 ± 1	120 ± 1	122 ± 1	125 ± 1
H_v (GPa)	12,2	12,6	12,2	11,6

Tabla 1: Resultados del ensayo de indentación Vickers de los cuatro materiales empleados (policristales Y-TZP de tamaños de grano 0,3-0,5-0,8-1,6 μm). Longitud de la fisura ($2c$), diagonal de la indentación (d) y dureza (H_v). Para todas las imprentas la carga de indentación es de 100 N.

Campos de aplicación industrial del sistema

El procedimiento descrito en la presente Memoria es aplicable a cualquier proceso industrial que requiera la unión de piezas cerámicas, por ejemplo, la fabricación de piezas o estructuras complejas o de gran tamaño a partir de otras más pequeñas.

Descripción de los dibujos

Figura 1: Curva de deformación superplástica de policristales Y-TZP.

Abcisas: Deformación (%).

Ordenadas: Tensión de compresión (MPa).

Figura 2: Esquema del ensayo de indentaciones Vickers, utilizado para comprobar la rigidez de la unión.

d = diagonal de la indentación.

$2c$ = longitud de las fisuras.

Imprenta A: lejos de la unión (no existe interacción entre las fisuras y la unión).

Imprenta B: cerca de la unión (una fisura atraviesa la unión).

Imprenta C: una diagonal de la imprenta está a lo largo de la unión.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la unión de piezas de materiales cerámicos, basado en el deslizamiento de juntas de grano, consistente en enfrentar las superficies a unir, previamente pulidas, aplicando una fuerza y velocidad de compresión tales que se produzca la deformación superplástica del material, a una temperatura superior o igual a 1.300°C durante un período de tiempo de al menos una hora, **caracterizado** porque en la interfase tiene lugar una rotación de los granos del cerámico que produce la unión sólida de las piezas, sin solución de continuidad a nivel microestructural.

2. Procedimiento para la unión de piezas de materiales cerámicos, según reivindicación 1, apli-

cable a cualquier material cerámico de grano fino, con tamaño de grano menor o igual a 1 μm , y en general a cualquier cerámico que presente el carácter superplástico necesario para que se produzca la unión.

3. Procedimiento para la unión de piezas de materiales cerámicos, según reivindicaciones 1 y 2, aplicable a cerámicos Y-TZP con tamaños de grano de hasta 1,6 μm .

4. Procedimiento para la unión de piezas de materiales cerámicos, según reivindicaciones 1 y 3, **caracterizado** porque la unión se produce a partir de una deformación del 4% y velocidades de deformación entre $1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, en un rango de temperaturas entre 1.350°C y 1.450°C.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

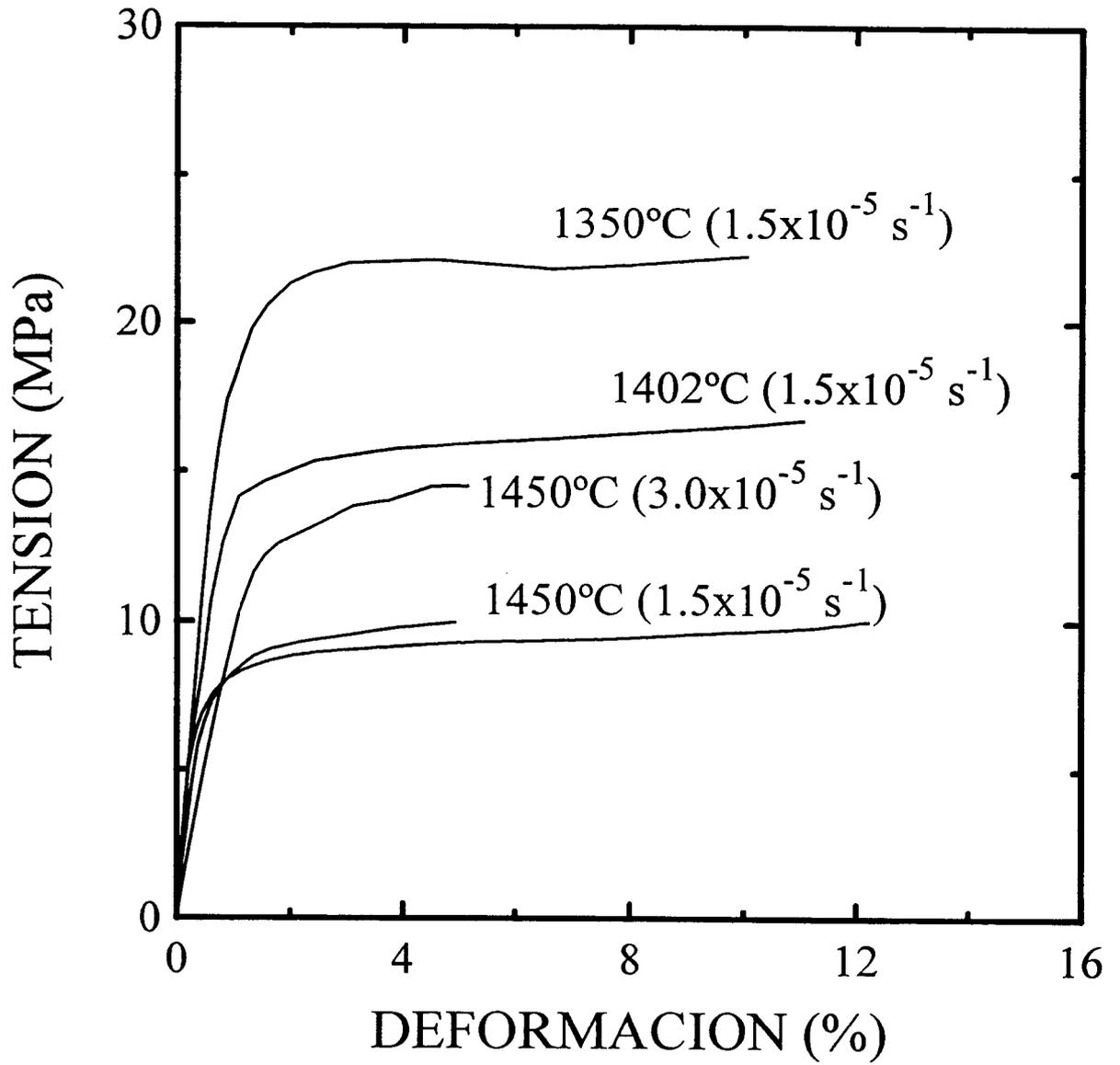
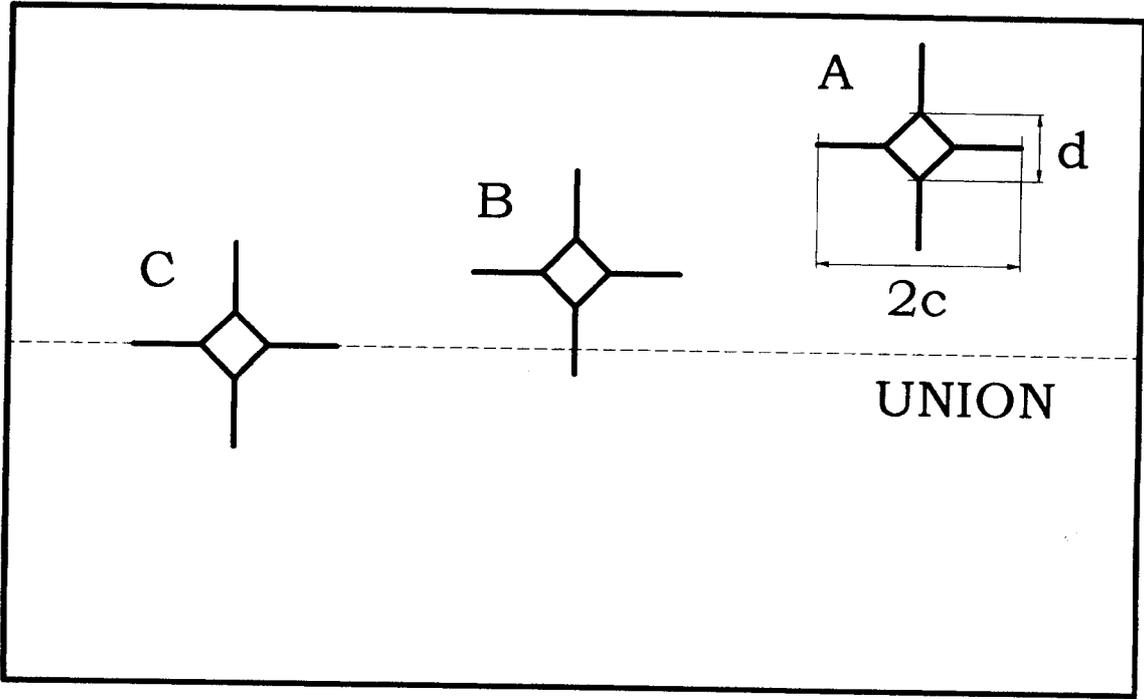


Figura 2





INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.⁶: C04B 37/00, 35/486

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	NAGANO, T. y col. "Diffusion bonding of Zirconia/Alumina composites". J.Am.Ceram.Soc. Noviembre 1990, Vol.73, N° 11, páginas 3476-3480. * Todo el documento *	1-3
X	MOTOHASHI, Y. y col. "Mechanical properties of joined alumina polycrystals using superplastic ceramics as an insert" Mater.Sci.Forum. 1994. Vols 170-172, páginas 427-432. * Todo el documento *	1-3
X	NAGANO, T. y col. "Diffusion bonding of ceramics: mullite, zirconia-toughened mullite". J.Mater.Sci. 1991. Vol.26, páginas 4985-4990. * Todo el documento *	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
27.07.98

Examinador
M.P. Corral Martínez

Página
1/1