



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 349 625**

(51) Int. Cl.:

D04H 1/20 (2006.01)

B29C 59/00 (2006.01)

B28B 1/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **01970880 .9**

(96) Fecha de presentación : **14.09.2001**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1327016**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2003**

(54) Título: **Método de compresión isostática en frío.**

(30) Prioridad: **22.09.2000 US 668329**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.01.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.01.2011

(73) Titular/es: **PRAXAIR TECHNOLOGY, Inc.**
39 Old Ridgebury Road
Danbury, Connecticut 06810-5113, US

(72) Inventor/es: **Callahan, Shawn, W. y**
Apte, Prasad, S.

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Método de compresión isostática en frío.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de compresión isostática en frío en el que material es compactado dentro del molde de compresión isostática. Más particularmente, la presente invención se refiere a un método en el que dos o más capas de material se forman dentro de un molde de compresión isostática y la segunda de las capas es comprimida isostáticamente contra la primera de las dos capas para compactar la segunda capa.

Antecedentes de la invención

La compresión isostática en frío es una técnica bien conocida que se usa para formar filtros, elementos estructurales y membranas cerámicas. En la compresión isostática fría, una forma granular de un material que ha de ser compactado se coloca dentro de un molde de compresión isostática elástico que es algunas veces denominado una bolsa. El material granular puede ser un polvo cerámico o metálico o una mezcla de polvos, ligante y agentes de plastificación. El molde de compresión isostática es posicionado entonces dentro de un vaso de presión y sometido lentamente a una presión hidrostática con agua fría o caliente para compactar el material granular en una forma sin tratar que posteriormente es adecuada, puede ser disparada y sinterizada.

El molde de compresión isostática tiene una configuración cilíndrica para producir artículos cilíndricos. Un ejemplo de un proceso que se aplica a la formación de barras de tungsteno se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.631.029. En esta patente, polvo fino de tungsteno es comprimido isostáticamente dentro de un lingote de tungsteno.

GB 2.342.102 A describe un procedimiento de compresión para fabricar materiales compuestos cerámicos reforzados con fibras, donde las fibras son mezcladas con un ligante para formar un material de compresión poroso que es introducido dentro de una herramienta de presión con una capa de material de compresión y un núcleo. El material y el núcleo son comprimidos para formar un cuerpo sin tratar.

GB 2 165 483 A se refiere a un método para configurar un cuerpo tubular comprimido que tiene una muesca en la superficie exterior del mismo. El cuerpo se configura comprimiendo isostáticamente material en forma de partículas en un molde elástico.

US 4.604.252 describe un procedimiento para la producción de un perfil hueco o macizo de material seco en polvo que es ejecutado por medio de una forma flexible. La forma flexible es colocada bajo una presión externa sobre su longitud total para compactar el polvo. Para poder producir perfiles sin fin se efectúa un procedimiento de extrusión.

Una aplicación importante para materiales cerámicos se refiere a la fabricación de elementos de membrana cerámicos. Tales elementos de membrana cerámicos son fabricados de una cerámica que es seleccionada para conducir iones de cualquiera de oxígeno o hidrógeno a altas temperaturas. En una membrana selectiva de oxígeno, la membrana calentada se expone a un gas que contiene oxígeno que se ioniza en un lado de cátodo de la membrana. Bajo una fuerza de accionamiento de una presión parcial de oxígeno diferencial, los iones de oxígeno son transportados a través de la membrana a una superficie de ánodo opuesta. Los iones de oxígeno se combinan en el lado de ánodo de la membrana para abandonar electrones que son transportados a través de la membrana o una trayectoria electrónica separada para ionizar el oxígeno en el lado de cátodo de la membrana.

Un reciente desarrollo en la tecnología de membranas cerámicas consiste en formar una capa densa delgada de material sobre un soporte poroso. La capa densa conduce iones y la estructura de soporte funciona como una red porosa de filtración para añadir soporte estructural a la capa densa. El soporte poroso puede ser también fabricado a partir de un material que sea el mismo capaz de transportar iones de modo que sea activo en la separación del oxígeno.

Las membranas cerámicas tales como las que han sido descritas anteriormente, pueden tener la forma de placas o tubos. Es difícil, no obstante, impartir una arquitectura compleja en tales membranas. En la fabricación de estructuras tubulares compuestas, el tubo se forma mediante un procedimiento tal como de moldeo o extrusión de deslizamiento y sinterizado. Después de lo cual, una densa capa puede ser depositada por pulverización sobre la capa exterior de extrusión. En la Patente de EE.UU. 5.599.383, la capa densa es aplicada mediante la deposición de vapor químico. Para producir una arquitectura incluso más compleja, varios tipos diferentes de técnicas de tratamiento pueden ser aplicados. Es conveniente, no obstante, que el número de operaciones de tratamiento, sea minimizado porque los materiales cerámicos son frágiles por su propia naturaleza.

Como se examinará, la presente invención proporciona un método de compresión isostática fría en el que estructuras complejas pueden ser directamente configuradas sin el tipo de etapas de procedimiento complejas que han sido usadas en la técnica anterior.

65 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método de compresión isostática en el que al menos las capas primera y segunda son comprimidas isostáticamente dentro de un molde de compresión isostática de modo que al menos la

segunda capa es compactada y las primera y segunda capas son estratificadas. Las capas primera y segunda pueden ser configuradas de dos materiales diferentes. La primera capa podría ser de un material granular, por ejemplo de un polvo metálico o cerámico que sea compactado dentro del molde de compresión isostática. El elemento compactado resultante podría ser revestido con una mezcla para formar una segunda capa o la segunda capa podría ser otro material granular que sea compactado contra la primera capa. Otras capas podrían ser añadidas o la forma compactada podría ser además procesada dentro de un artículo acabado. Por ejemplo en el caso de materiales cerámicos, la forma compactada podría ser sometida a un encendido para quemar los materiales orgánicos, tales como agentes ligantes y de plastificación, seguido por la sinterización para producir el artículo acabado. Alternativamente, las primera y segunda capas pueden ser formadas con el mismo material, por ejemplo, si se deseara un artículo cerámico grueso, la primera capa que contiene el material en la forma granular podría ser compactada en un molde de compresión isostática cilíndrico. Después de lo cual, una segunda capa del mismo material podría ser colocada dentro del molde de compresión isostática y compactada para empezar a formar un espesor adicional. Una posibilidad más es formar al menos una de la primera o la segunda de las capas con al menos dos regiones que contengan diferentes materiales. Se ha de tener en cuenta que la expresión "forma granular" como se usa aquí y en las reivindicaciones significa un polvo o una mezcla de polvos con otros agentes tales como agentes ligantes o de plastificación.

Un molde de compresión isostática que puede ser usado para configurar una estructura tubular, tal como la requerida por un elemento de membrana cerámico, puede ser proporcionado con un mandril situado coaxialmente dentro del elemento de cojinete de presión cilíndrico para formar una estructura tubular. La primera capa se forma alrededor del mandril y la segunda capa se forma alrededor de la primera capa. La estructura tubular resultante podría ser un elemento de membrana cerámico tubular del tipo descrito anteriormente. A este respecto, las dos capas pueden estar compuestas de materiales cerámicos sin tratamiento tales como polvos cerámicos o polvos cerámicos mezclados con otros agentes tales como plastificadores, enlaces y etc. o una de las dos capas podría estar en la forma de una cerámica que contenga la mezcla.

Una manera de formar la primera capa es configurar una mezcla seca de revestimiento sobre el mandril que ha sido revestido con un agente de liberación adecuado, conteniendo la mezcla el primer material cerámico verde (reciente). La segunda de las dos capas puede entonces ser formada mediante la compresión isostática de un segundo de los materiales cerámicos verdes (recientes) en forma granular contra la mezcla seca.

Con objeto de formar todavía arquitecturas más complejas, elementos de formación de canales pueden ser posicionados entre las capas. Tales elementos de formación de canales pueden ser configurados de papel o de otros materiales pirolizables que ardan durante la combustión para producir los canales entre las capas.

Otra alternativa es proporcionar uno o más de los materiales cerámicos sin tratar en forma granular con formadores de poros. Tales formadores de poros, por ejemplo, pueden ser almidón, grafito, lechos de polietileno, lechos de poliestireno, o polvo de sierra. Por tanto, una delgada capa cerámica podría ser formada sobre el interior de una membrana tubular mediante, por ejemplo, una mezcla de revestimiento sobre el mandril. Después de lo cual, la capa de soporte porosa podría estar formada por un material cerámico sin tratar que contenga los formadores de poros. Después del encendido, los formadores de poros arderán para dejar los poros. A este respecto, preferiblemente los formadores de poros están presentes dentro de los materiales cerámicos sin tratar en cantidades suficientes para producir una porosidad de entre alrededor del 1% y alrededor del 90% después de arder.

Como puede ser evidente, capas adicionales que contengan los mismos o diferentes materiales pueden ser añadidas para formar una diversidad capas porosas o densas. Además, al menos una de las primera y la segunda capas pueden ser formadas a partir de al menos dos niveles de diferentes materiales cerámicos sin tratar.

Al menos uno de los materiales cerámicos sin tratar puede ser un óxido conductor mezclado dado por la fórmula:



donde A, A', A'' se escogen de los grupos 1, 2, 3 y los lantánidos de bloque f; y B, B', B'' se escogen de los metales de transición de bloques según la Tabla Periódica de los Elementos adoptada por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada). En la fórmula $0 < x \leq 1$, $0 \leq x' \leq 1$, $0 \leq x'' \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq y' \leq 1$, $0 \leq y'' \leq 1$ y z es un número que devuelve la carga compuesta neutra. Preferiblemente, cada una de A, A', y A'' es magnesio, calcio, estroncio o bario.

Como una alternativa, al menos uno de los materiales cerámicos sin tratar puede ser un óxido conductor mezclado dado por la fórmula: $A'_s A''_t B_u B'_v B''_w O_x$ donde A representa un lantánido, Y, o mezcla de los mismos, A' representa un metal alcalino térreo o mezclas del mismo; B representa Fe; B' representa Cr, Ti, o mezclas de los mismos y B'' representa Mn, Co, V, Ni, Cu o una mezcla de los mismos. Cada una de s, t, u, v, y w representa un número de 0 a alrededor de 1. Además, s/t está comprendido entre alrededor de 0,01 y alrededor de 100, o está entre alrededor de 0,01 y alrededor de 1, y x es un número que satisface las valencias de A, A', B, B', y B'' en la fórmula. Adicionalmente, $0,9 < (s+t)/(u+v+w) < 1,1$.

Breve descripción de los dibujos

Aunque la descripción concluye con reivindicaciones que distintamente indican el tema que el Solicitante considera como su invención se cree que la invención se comprenderá mejor cuando sea considerada en relación con los dibujos que se acompañan, en los cuales:

ES 2 349 625 T3

la Figura 1 es una vista en alzado esquemática, seccional, de un molde de compresión isostática que tiene un mandril central en el cual se añade polvo suelto al molde de compresión isostática;

la Figura 2 es una vista del molde de compresión isostática de la Figura 1 después de haber sido sometido el polvo a compresión isostática fría para que revele una separación o un espacio anular entre el molde de compresión isostática y el polvo empaquetado;

la Figura 3 ilustra el molde de compresión isostática mostrado en la Figura 2 después de haber sido añadida una segunda capa de polvo suelto al espacio anular producido dentro del molde de compresión isostática en el estado mostrado en la Figura 2;

la Figura 4 es una ilustración esquemática del molde de compresión isostática mostrado en la Figura 3 después de la compresión isostática en frío;

la Figura 5 es una ilustración esquemática de una realización de la presente invención en la que el elemento de soporte de la presión cilíndrica del molde de compresión isostática de la Figura 2 ha sido sustituido con un elemento de carga de presión cilíndrica que tiene un diámetro diferente para producir una estructura de material compuesto que tiene capas de diferentes espesores;

la Figura 6 es una ilustración esquemática de una realización alternativa para procesar el molde de compresión isostática en el estado mostrado en la Figura 3 mediante la adición de un canal de material de configuración entre las capas;

la Figura 7 ilustra el molde de compresión isostática en el estado mostrado en la Figura 6 después de haber sido sometido a la compresión isostática;

la Figura 8 es una ilustración seccional esquemática de un molde de compresión isostática del tipo mostrado en la Figura 1 después de la compactación y la adición de una segunda capa que tiene tres diferentes niveles de material añadido.

Descripción detallada

Con referencia a la Figura 1 se ilustra un molde 2 de compresión isostática que tiene un elemento 30 de cojinete de presión cilíndrico, base y tapones extremos 32 34 y un mandril 36 fijado al tapón 32 de base para producir así un tubo hueco. La primera capa de material 38 podría ser de un material cerámico sin tratar en forma granular o de una mezcla de revestimiento sobre el mandril 36. El material cerámico sin tratar en forma granular puede contener un material de formación poroso tal como almidón, grafito, lechos de polietileno, lechos de poliestireno, polvo de sierra, y otros conocidos materiales de formación porosa conocidos. Primera y segunda capas 16 y 18 examinadas anteriormente con respecto al molde 1 de presión isostática podrían también ser proporcionadas con el material de formación de poros.

Con referencia añadida a la Figura 2, después de la compactación isostática, el tapón extremo 34 puede ser desmontado y como se muestra en la Figura 3, el molde 2 de compresión hipostática puede ser llenado con una segunda capa de material 40, de nuevo posiblemente de un material cerámico sin tratar en forma granular con o sin los materiales que forman poros alineados por encima.

Alternativamente, el elemento 30 de soporte de la presión cilíndrica puede ser separado del tapón 32 de base y la primera capa compactada de material 38 podría ser revestida por inmersión con una mezcla para formar una segunda capa de material 40. Una vez seco, el molde 2 de compresión isostática es rearmado para someter la segunda capa de material 40 a la compactación isostática. Se ha de tener en cuenta que el espesor de cualquier capa formada por una mezcla (ya sea una capa interior o exterior) puede ser controlado mediante múltiples aplicaciones de soluciones de mezclas. Adicionalmente, las soluciones de mezclas pueden ellas mismas contener formadores de poros. Como tales, múltiples capas formadas a partir de mezclas pueden ser producidas teniendo porosidades graduadas.

Como se ilustra en la Figura 4, una segunda capa de material 40 ha sido compactada mediante presión isostática para formar un tubo 42 de material compuesto. Después de lo cual, el molde 2 de presión isostática puede ser roto y el tubo 42 de material compuesto desmontado para el procesamiento subsiguientes tal como mediante el calentamiento o sinterización o la aplicación de capas adicionales.

Con referencia a la Figura 5, como una alternativa al proceso mostrado en las Figuras 3 y 4, el tapón 32 de base puede ser desmontado del elemento 30 portador de presión cilíndrica y un elemento 44 portador de presión cilíndrica de reducido diámetro puede ser sustituido. Una segunda capa de material 46 puede ser añadida entonces. El molde 2' de compresión isostática resultante es obturado entonces con un tapón extremo 48. Después de la compresión isostática, la segunda capa compactada de material 46 deberá tener un espesor menor que el de la segunda capa compactada de material 40 mostrada en la Figura 8. Como puede apreciarse el proceso podría ser invertido usando el primer elemento 44 portador de la presión cilíndrica y luego un elemento 30 portador de la presión cilíndrica de modo que la segunda capa sea más gruesa que la primera capa.

ES 2 349 625 T3

En el caso en que el artículo formado ha de funcionar como un elemento de membrana cerámico, los materiales cerámicos utilizados por las capas (por ejemplo, primera y segunda capas 16 y 22 o primera y segunda capas 38 y 40) pueden ser una cerámica de conducción mezclada capaz de conducir iones y electrones de oxígeno. Tales materiales podrían estar en la forma de polvos o de polvos mezclados con otros agentes orgánicos, En el caso de una mezcla, una composición típica podría incluir alrededor de 120 gramos de cerámica, 100 gramos de un disolvente tal como tolueno y 20 gramos de ligante orgánico, plastificador, material coplastificador requerido para hacer una suspensión estable.

Ejemplos de tales materiales se establecen en la tabla siguiente

Composición del material																																																																																	
1.	$(La_{1-x}Sr_x)(Co_{1-y}Fe_y)O_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, \delta$ de estequiometría)																																																																																
2.	$SrMnO_{3-\delta}$ $SrMn_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1, \delta$ de estequiometría) $Sr_{1-x}Na_xMnO_{3-\delta}$																																																																																
3.	$BaFe_{0,5}Co_{0,5}YO_3$ $SrCeO_3$ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1, \delta$ de estequiometría)																																																																																
4.	$La_{0,2}Ba_{0,8}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{2,6}; Pr_{0,2}Ba_{0,8}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{2,6}$																																																																																
5.	$A_xA'_x A''_x B_y B'_y B''_y O_{3-z}$ (x, x', x'', y, y', y'' y z en rango 0-1) donde: A, A', A'' = de grupos 1, 2, 3 y f lantánidos de bloque B, B', B'' = de metales de transición de bloque "d"																																																																																
6.	<table><tr><td>(a) tipo Co-La-Bi:</td><td>Óxido de cobalto</td><td>15-75</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de lantano</td><td>13-45</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de bismuto</td><td>17-50</td><td>% molar</td></tr><tr><td>(b) tipo Co-Sr-Ce</td><td>Óxido de cobalto</td><td>15-40</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de estroncio</td><td>40-55</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de cerio</td><td>15-40</td><td>% molar</td></tr><tr><td>(c) tipo Co-Sr-Bi</td><td>Óxido de cobalto</td><td>10-40</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de estroncio</td><td>5-50</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de bismuto</td><td>35-70</td><td>% molar</td></tr><tr><td>(d) tipo Co-La-Ce</td><td>Óxido de cobalto</td><td>10-40</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de lantano</td><td>10-40</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de cerio</td><td>30-70</td><td>% molar</td></tr><tr><td>(e) tipo Co-La-Sr-Bi</td><td>Óxido de cobalto</td><td>15-70</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de lantano</td><td>1-40</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de estroncio</td><td>1-40</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de bismuto</td><td>25-50</td><td>% molar</td></tr><tr><td>(f) tipo Co-La-Sr-Ce</td><td>Óxido de cobalto</td><td>10-40</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de lantano</td><td>1-35</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de estroncio</td><td>1-35</td><td>% molar</td></tr><tr><td></td><td>Óxido de cerio</td><td>30-70</td><td>% molar</td></tr></table>	(a) tipo Co-La-Bi:	Óxido de cobalto	15-75	% molar		Óxido de lantano	13-45	% molar		Óxido de bismuto	17-50	% molar	(b) tipo Co-Sr-Ce	Óxido de cobalto	15-40	% molar		Óxido de estroncio	40-55	% molar		Óxido de cerio	15-40	% molar	(c) tipo Co-Sr-Bi	Óxido de cobalto	10-40	% molar		Óxido de estroncio	5-50	% molar		Óxido de bismuto	35-70	% molar	(d) tipo Co-La-Ce	Óxido de cobalto	10-40	% molar		Óxido de lantano	10-40	% molar		Óxido de cerio	30-70	% molar	(e) tipo Co-La-Sr-Bi	Óxido de cobalto	15-70	% molar		Óxido de lantano	1-40	% molar		Óxido de estroncio	1-40	% molar		Óxido de bismuto	25-50	% molar	(f) tipo Co-La-Sr-Ce	Óxido de cobalto	10-40	% molar		Óxido de lantano	1-35	% molar		Óxido de estroncio	1-35	% molar		Óxido de cerio	30-70	% molar
(a) tipo Co-La-Bi:	Óxido de cobalto	15-75	% molar																																																																														
	Óxido de lantano	13-45	% molar																																																																														
	Óxido de bismuto	17-50	% molar																																																																														
(b) tipo Co-Sr-Ce	Óxido de cobalto	15-40	% molar																																																																														
	Óxido de estroncio	40-55	% molar																																																																														
	Óxido de cerio	15-40	% molar																																																																														
(c) tipo Co-Sr-Bi	Óxido de cobalto	10-40	% molar																																																																														
	Óxido de estroncio	5-50	% molar																																																																														
	Óxido de bismuto	35-70	% molar																																																																														
(d) tipo Co-La-Ce	Óxido de cobalto	10-40	% molar																																																																														
	Óxido de lantano	10-40	% molar																																																																														
	Óxido de cerio	30-70	% molar																																																																														
(e) tipo Co-La-Sr-Bi	Óxido de cobalto	15-70	% molar																																																																														
	Óxido de lantano	1-40	% molar																																																																														
	Óxido de estroncio	1-40	% molar																																																																														
	Óxido de bismuto	25-50	% molar																																																																														
(f) tipo Co-La-Sr-Ce	Óxido de cobalto	10-40	% molar																																																																														
	Óxido de lantano	1-35	% molar																																																																														
	Óxido de estroncio	1-35	% molar																																																																														
	Óxido de cerio	30-70	% molar																																																																														
7.	$Bi_{2-x-y}M'_x M_y O_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, \delta$ de estequiometría) Donde: $M' = Er, Y, Tm, Yb, Tb, Lu, Nd, Sm, Dy, Sr, Hf, Th, Ta, Nb, Pb$ Sn, In, Ca, Sr, La y mezclas de los mismos $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ y mezclas de los mismos																																																																																
8.	$BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2}$ donde, x igual de cero a alrededor de 1																																																																																

9.	Uno de los materiales de $A_sA'_tB_uB'_vB''_wO_x$ familia cuyas composiciones se describen en: Patente U.S. 5.306.411 (Mazanec y otros) como sigue: A representa un lantánido o Y o una mezcla de ambos; A' representa un metal terroso alcalino o una mezcla; B representa Fe; B' representa Cr o Ti, o una me de estos; B'' representa Mn, Co, V, Ni, o Cu o una mezcla de estos; s, t, u, v, w y x son números tales que: s/t es igual de alrededor de 0,01 a alrededor de 100; u es igual de alrededor de 0,01 a alrededor de 1; v es igual de cero a alrededor de 1; w es igual de cero a alrededor de 1; x es igual a un número que satisface las valencias de la A, A', B, B', B'' en la fórmula; y $0,9 < (s+t)/(u+v+w) < 1,1$
10	Uno de los materiales de la familia $Ce_{1-x}A_xO_{2-\delta}$ donde: A representa una lantánido, Ru, o Y; o una mezcla de estos; x es igual de cero a alrededor de 1; y es igual de cero a alrededor de 1; δ un número que satisface las valencias de Ce y A en la fórmula.
11	Uno de los materiales de la familia $Sr_{1-x}Bi_xFeO_{3-\delta}$, donde: A representa un lantánido o Y, o una mezcla de estos; x es igual a de cero a alrededor de 1; y es igual a de cero a alrededor de 1; δ un número que satisface las valencias de Ce y A en la fórmula.
12	Uno de los materiales de la familia $Sr_xFe_yCo_zO_w$, donde: x igual de cero a alrededor de 1 y igual de cero a alrededor de 1 z igual de cero a alrededor de 1; w igual a un número que satisface las valencias de Sr, Fe y Co en la fórmula.
13	Conductores mezclados de fase dual (electrónica/iónica) (Pd)_{0,5}/YSZ)_{0,5} (Pt)_{0,5}/YSZ)_{0,5} (B-MgLaCrO_x)_{0,5} / (YSZ)_{0,5} (In_{90%} Pt_{10%})_{0,6} / (YSZ)_{0,5} (In_{90%} Pt_{10%})_{0,5} / (YSZ)_{0,5} (In_{95%} Pr_{2,5%} Zr_{2,5%})_{0,5} / (YSZ)_{0,5} Cualquiera de los materiales descritos en 1-13, en el que se añade una fase metálica de alta temperatura (por ejemplo, Pd, Pt, Ag, Au, Ti, Ta, W)

14	Uno de los materiales de la familia $A_{2-x}A'_xB_{2-y}B'_yO_{5+z}$ cuya composición se describe en WO 97/41060 (Schwartz y otros) como sigue: A representa un metal terroso alcalino o una mezcla de estos; A' representa un lantánido o Y, o una mezcla de estos; B representa un ion metálico o mezclas de 3d de iones de metal de transición y del grupo de 13 metales; B' representa un ion de metal o mezclas de iones de metal de transición de 3d y el grupo de 13 metales, los lantánidos y el itrio; $0 < x < 2$; $0 < y < 2$ hacen la carga compuesta neutral.
15	Uno de los materiales de $Ln_xA'_xCo_yFe_yCu_{y''}O_{3-z}$ familia cuya composición se describe en la EP 0 732 305 A1 de (Dyer y otros) como sigue: Ln representa un bloque f lantánido; A' representa Sr o Ca; $x > 0$, $y > 0$, $x + x' = 1$, $y + y' + y'' = 1$, $0 < y \leq 0,4$ z ha la carga del compuesto neutral
16	Uno de los materiales de $Ln_xA'_xA''_xB_yB'_yB''_yO_{3-z}O_{3-z}$ familia cuya composición se describe en EP 0 931 763 A1 (de Dyer y otros) como sigue: Ln representa un bloque lantánido; A' de 2 grupos; A'' de los grupos 1, 2, 3 y lantánidos del bloque f B, B' de metales de transición de bloque d excluyendo Ti y Cr $0 \leq x < 1$, $0 < x' \leq 1$, $0 < y < 1,1$, $0 \leq y' < 1,1$, $x + x' + x'' = 1,0$ $1,1 > y + y' > 1,0$, z devuelve la carga compuesta neutra.

ES 2 349 625 T3

Con referencia adicional a la Figura 6, entre el tiempo en que la segunda capa de material es añadida, tal como una segunda capa de material 46 en la Figura 5, un material 50 de formación de canal, en la forma de tiras, puede ser posicionado entre las capas primera y segunda, 38 y 46. Como se ilustra en la Figura 7, después de la compresión isostática, el material 50 de formación de canal está situado enfrente de las capas primera y segunda de los materiales 38 y 46 para una eventual retirada por combustión y otras técnicas convencionales.

Con referencia a la Figura 8, después de ser proporcionada una primera capa, tal como la ilustrada en la Figura 1, y compactada, una segunda capa 52 puede ser añadida y compactada como se muestra en la Figura 8. La segunda capa 52 puede tener tres regiones de material 54, 56 y 58 para variar el tipo del material a lo largo de la longitud del artículo moldeado. En la práctica, después de la compactación de la primera capa como se muestra en la Figura 2, el polvo que se forma en la región 58 es añadido al molde en el nivel deseado. Después de lo cual la región 56 de formación de polvo es añadida a su nivel deseado y el molde es completado con el polvo que se forma en la región 54. Cualquiera y la totalidad de las capas de material pueden ser formadas de esa manera. Como se puede apreciar, son posibles realizaciones en las que se forme una capa con dos regiones o con cuatro o más regiones.

El elemento 30 portador de presión cilíndrico (o elemento 44 portador de presión cilíndrico por esa razón) se fabrica preferiblemente de un material, que para las dimensiones dadas de tales elementos, originará una rigidez suficiente de la misma para que los materiales cerámicos puedan ser introducidos dentro de los moldes 1 y 2 de presión isostática mientras el elemento 30 portador de presión cilíndrica mantiene su forma. A este respecto, la preocupación aquí es impedir el arrugamiento del elemento 30 portador de presión cilíndrico que podría producir una colgadura de material cerámico dentro del espacio relleno anular formado entre los elementos portadores de presión cilíndricos y sus mandriles asociados. Además, esa rigidez garantiza que la sección transversal transversa de ese tipo de espacio de relleno anular permanece constante a lo largo de la longitud del molde de presión isostática de modo que el tubo cerámico acabado será de un espesor constante. Una consideración material más para el elemento de soporte de presión cilíndrico usado en este documento es que el material debe ser suficientemente elástico para contraerse o igualmente expulsar fuera el artículo moldeado de presión isostática para permitir que la forma cerámica sin tratar acabada sea retirada del molde de presión estática después de la relajación de la presión hidrostática.

Preferiblemente, los elementos de soporte de presión cilíndricos se fabrican de materiales tales como el poliuretano de una dureza de 95A en la escala durométrica. Durezas de entre 75A y 75D sobre la escala durométrica son útiles también. Los materiales más duros se prefieren sobre los materiales más blandos porque se ha hallado que los materiales cerámicos no tienden a adherirse a los materiales más duros.

REIVINDICACIONES

1. Un método de compresión isostática fría que comprende:

5 cubrir un mandril (36) de un molde (2) de compresión isostática con un primer material;

ensamblar un molde (2) de compresión isostática colocando coaxialmente dicho mandril dentro de un elemento (30) de soporte de presión cilíndrico y obturando dicho elemento de soporte de presión cilíndrico en los extremos opuestos, estando uno de dichos extremos opuestos de dicho elemento de soporte de presión cilíndrico obturado con un tapón extremo (34) espaciado de dicho mandril;

10 comprimir isostáticamente dicho primer material dentro de dicho molde de presión isostática para producir una primera capa (38) en una forma de un tubo cerrado por un extremo y abierto por el otro extremo del mismo;

15 desensamblar dicho molde de presión isostática para permitir que dicha primera capa sea cubierta con un segundo material;

cubrir dicha primera capa con dicho segundo material;

20 reensamblar dicho molde de presión isostática;

comprimir isostáticamente dicho segundo material para formar una segunda capa (40) compactada y para estratificar las capas primera y segunda;

25 desensamblar el molde y desmontar la estructura tubular.

2. El método de la reivindicación 1, en el que los materiales primero y segundo comprenden dos materiales diferentes.

30 3. El método de la reivindicación 1, en el que el segundo material que forma la segunda capa (40) es una mezcla.

4. El método de la reivindicación 1, en el que al menos una de las primera (38) y segunda (40) capas tiene al menos dos regiones que contienen diferentes materiales.

35 5. El método de la reivindicación 1, en el que dichas al menos dos capas (38, 40) están compuestas de materiales cerámicos sin tratamiento.

6. El método de la reivindicación 5, en el que dichos primero y segundo materiales están en forma granular.

40 7. El método de la reivindicación 5, en el que:

el mandril (36) se cubre por dicho primer material formando un revestimiento de mezcla seca sobre dicho mandril, conteniendo el revestimiento seco de la mezcla el primer material; y

45 el segundo material está en una forma granular antes de ser comprimido isostáticamente.

8. El método de la reivindicación 5, en el que:

50 la primera capa (38) se forma introduciendo el primer material en una forma granular dentro del molde de presión isostática y comprimiendo isostáticamente dicho primer material; y

la segunda capa (40) se forma configurando un revestimiento mezclado seco sobre dicha primera capa, conteniendo el revestimiento de mezcla seca el segundo material.

55 9. El método de la reivindicación 5, que comprende además posicionar elementos (50) de formación de canal sobre la primera capa (38) antes de la formación de la segunda capa (40).

60 10. El método de la reivindicación 5, en el que al menos uno de los primer y segundo materiales antes de ser comprimidos isostáticamente está en forma granular y contiene formadores de poros.

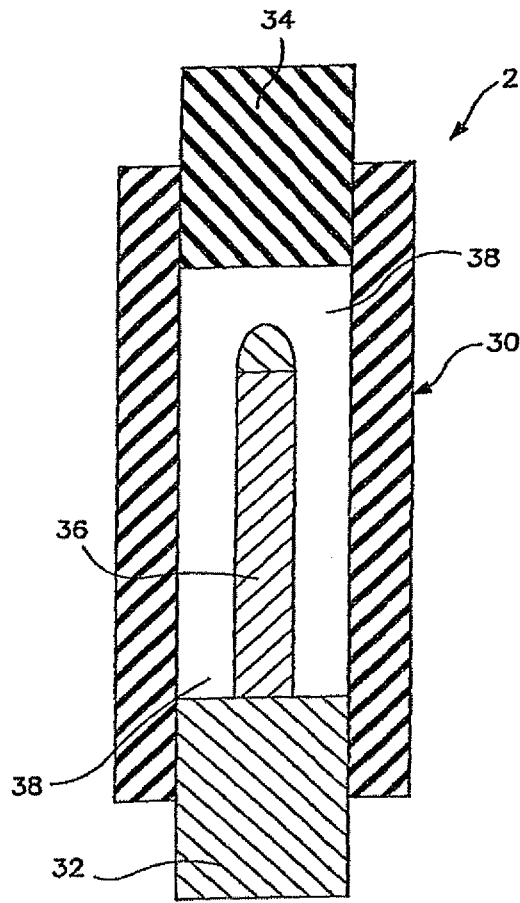


FIG. 1

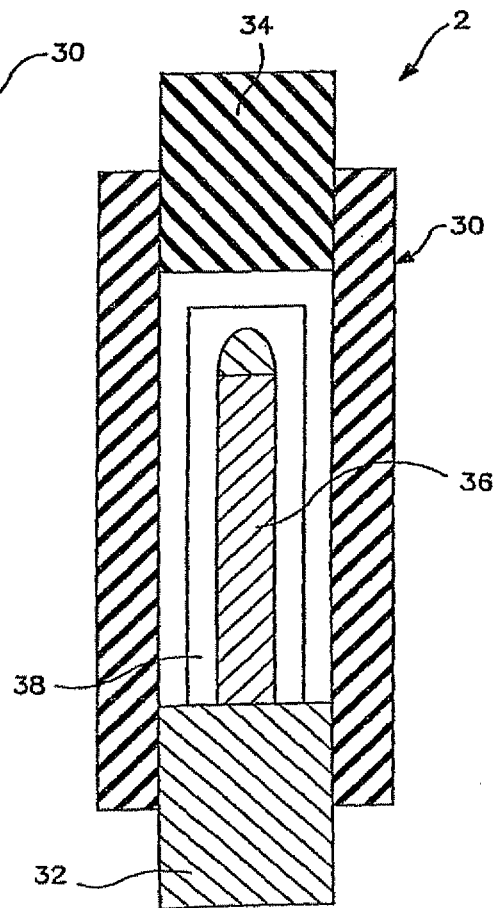


FIG. 2

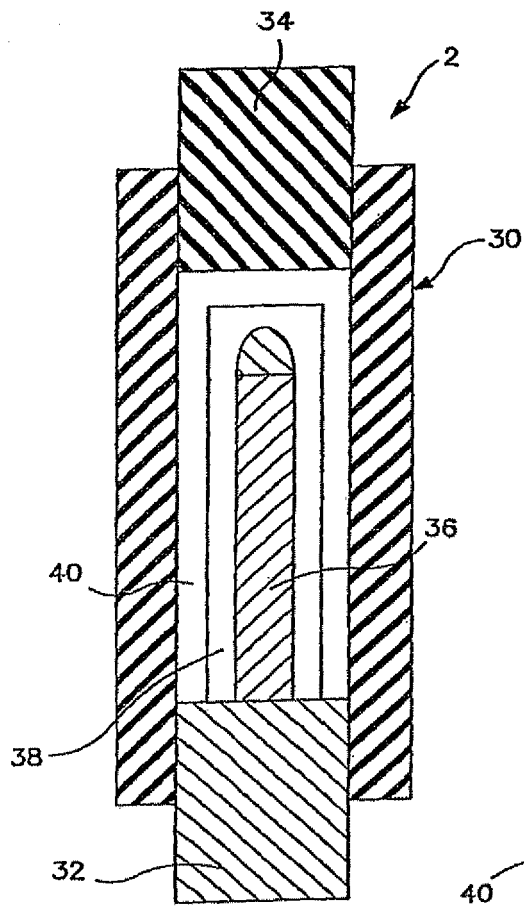


FIG. 3

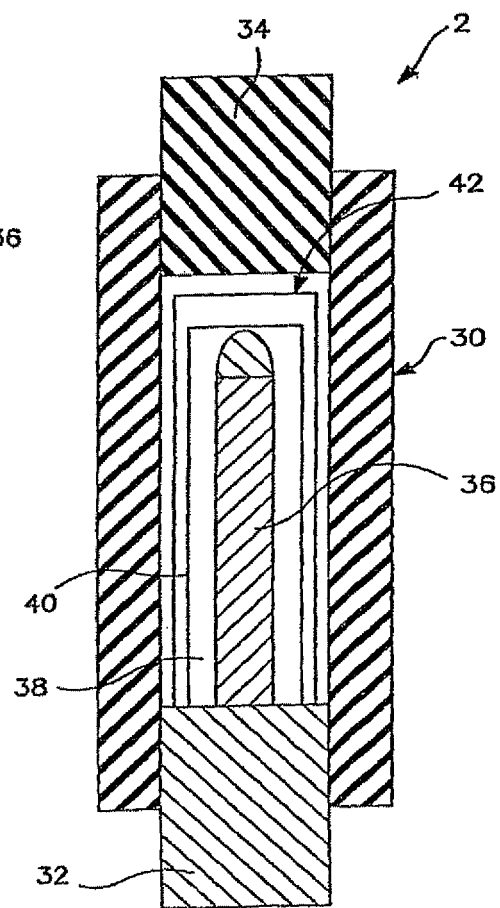


FIG. 4

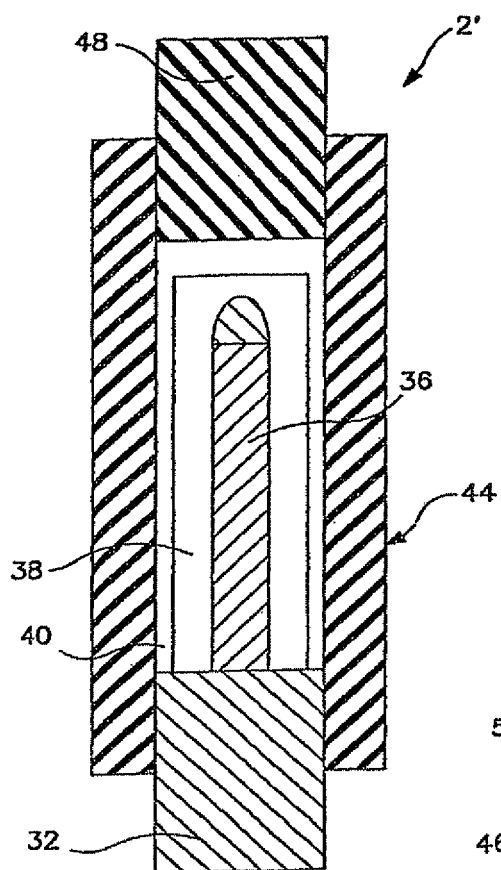


FIG. 5

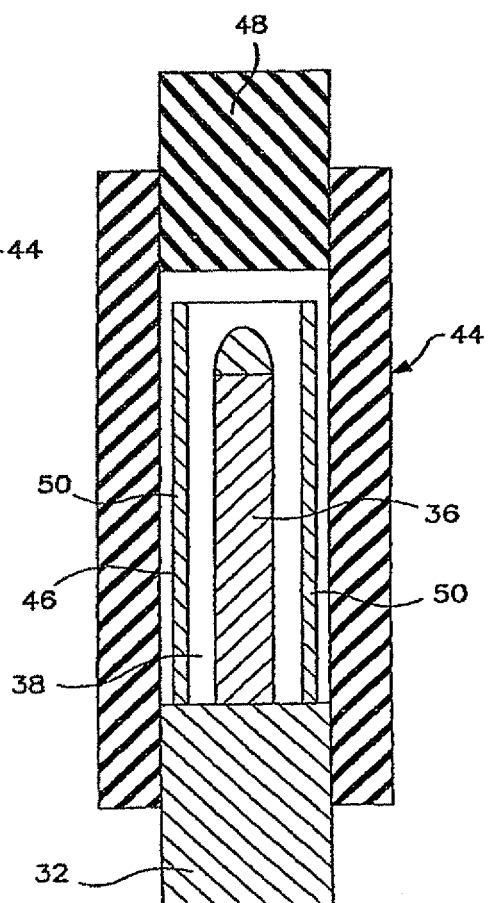


FIG. 6

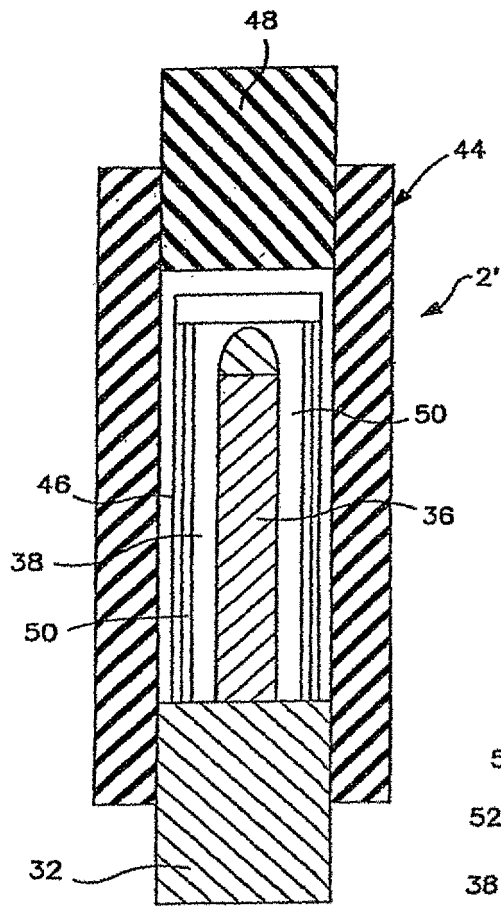


FIG. 7

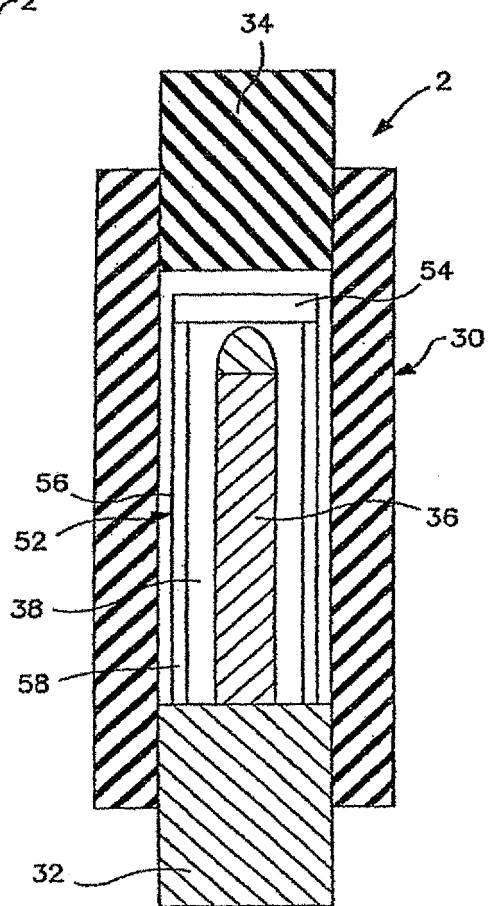


FIG. 8