

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 579**

51 Int. Cl.:

C04B 35/563 (2006.01)
C04B 35/565 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
B32B 18/00 (2006.01)
C04B 35/14 (2006.01)
C04B 35/18 (2006.01)
C04B 35/486 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2014** **PCT/EP2014/002157**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015** **WO15055264**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2014** **E 14750312 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024** **EP 3057923**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados a partir de carburo de silicio unido por reacción, infiltrado con silicio o de carburo de boro**

30 Prioridad:

16.10.2013 DE 102013017193

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.10.2024

73 Titular/es:

SCHUNK INGENIEURKERAMIK GMBH (100.0%)
Hanns-Martin-Schleyer-Str. 5
47877 Willich-Münchheide, DE

72 Inventor/es:

LYNEN, ARTHUR;
LARSEN, JENS y
CLEMENS, MICHAEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 981 579 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

Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados a partir de carburo de silicio unido por reacción, infiltrado con silicio o de carburo de boro

5 La presente invención hace referencia a un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados a partir de carburo de silicio unido por reacción, infiltrado con silicio o de carburo de boro según el procedimiento de la reivindicación 1.

10 Por el documento US 2010/0279007 A1 se conoce un procedimiento relacionado con la fabricación de productos moldeados a partir de carburo de silicio infiltrado con silicio unido por reacción para crear un cuerpo preliminar monolítico utilizando diseño asistido por ordenador (CAD) mediante una impresora 3D para depositar capas sucesivas de una granulación informe. Los tamaños de partículas del material cerámico pueden variar desde aproximadamente 5 micrómetros hasta aproximadamente 1000 micrómetros. Se utiliza un aglutinante para producir un cuerpo verde, en el que un aglutinante normalmente tiene un alto contenido de carbono de aproximadamente 30% a aproximadamente 50%. El aglutinante normalmente se muele hasta aproximadamente 50 micrómetros a aproximadamente 70 micrómetros antes de mezclarlo con un material cerámico.

15 Por el documento US 2001/0026868 A1 se conoce la fabricación de un producto moldeado a partir de carburo de silicio infiltrado con silicio, unido por reacción, utilizando suspensiones. Se preparan suspensiones que comprenden partículas finas de SiC, un aglutinante orgánico y un polvo de carbón.

20 Por la solicitud DE 42 43 864 C2 se conoce un procedimiento para fabricar cuerpos moldeados a partir de carburo de silicio unido por reacción, infiltrado con silicio, en el cual se produce una barbotina correspondiente y para la formación de un cuerpo verde se vierte en un molde. El cuerpo verde después se seca, y después del secado se calienta en contacto con silicio líquido o gaseoso. Ese procedimiento de colada, sin embargo, es complejo o no puede aplicarse cuando deben fabricarse cuerpos moldeados grandes, cuerpos moldeados con rebajes o cuerpos moldeados con áreas muy diferentes en cuanto al grosor de la pared. Los cuerpos moldeados de esa clase, por tanto, se ensamblan a partir de piezas, de forma compleja. Además de la complejidad, los puntos de unión una y otra vez ocasionan problemas en cuanto al tratamiento y a la durabilidad.

30 Por la solicitud DE 10 2005 003 197 B4 se conoce un procedimiento para fabricar cuerpos moldeados a partir de carburo de silicio unido por reacción, infiltrado con silicio, en el cual se utiliza igualmente una barbotina. La barbotina se produce a partir de carburo de silicio de grano fino, de carbono coloidal, coadyuvantes y un medio líquido. La barbotina se moldea en capas sucesivas junto con un material textil de un material de fibras que presenta un residuo de carbono de como máximo 50 % después de la pirólisis. En este caso, el material textil impide que se desarme la barbotina que se seca y se contrae. Además, mediante el calentamiento posterior puede fabricarse un cuerpo de carburo de silicio unido por reacción, infiltrado con silicio, uniforme.

35 Además, por la solicitud EP 1 284 251 B1 es conocido el hecho de producir un material cerámico poroso y, de modo correspondiente, liviano, así como estructurado, en base a carburo de silicio, en el cual un andamio con una estructura porosa, como cartón ondulado o tejido, se impregna con una barbotina, a partir de una resina, como fuente de carbono, y silicio en polvo, para la reacción se carboniza con el silicio, así como a continuación se infiltra silicio líquido para cerrar los poros formados durante la reacción del silicio con el carbono, pero para mantener la estructura del andamio, es decir, por ejemplo, la estructura del cartón ondulado o del tejido. Los materiales compuestos de carburo de silicio reforzados con fibras de esa clase son adecuados para aplicaciones que requieren una tenacidad mejorada. Pero los materiales compuestos de silicio obtenidos son simplemente sólo cuerpos moldeados densos, reforzados con fibras.

40 El documento US 2010/279007 divulga la solidificación de cuerpos de SiC porosos que tienen tamaños de partículas de 70 a 190 micrómetros mediante la infiltración de silicio fundido. El negro de carbón y el silicio producen SiC.

45 Por último, es conocido el hecho de que el conformado primario de componentes cerámicos más grandes y más complejos esencialmente está limitado a procedimientos de colada, y ciertamente mediante barbotinas en la colada de barbotina o con masas de moldeado unidas de forma cerámica, hidráulica o química, en la colada por sacudimientos o vibraciones. A esos procedimientos de colada es común el hecho de que los polvos cerámicos y los granulados, en cuanto a una densidad de empaquetado lo más elevada posible, se encuentran presentes mayormente de forma acuosa, en distribuciones amplias o multi-modales y como dispersiones. La transición desde el estado más o menos líquido al moldeado tiene lugar mediante fuerzas capilares, ocasionalmente con la ayuda de una unión hidráulica o química. Solamente después de la extracción del medio de dispersión, por tanto, mayormente de una eliminación del agua mediante secado, se produce entonces otra solidificación, mediante la cual se producen piezas en bruto que pueden ser manipuladas. La pérdida del dispersante mayormente está asociada a una contracción de la pieza en bruto que, en función del tamaño del componente, de la complejidad y del grosor del material o de la pared, puede conducir a roturas.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en crear un procedimiento mejorado para fabricar un cuerpo moldeado a partir de carburo de silicio unido por reacción, infiltrado con silicio y/o de carburo de boro, que permita además una libertad en cuanto a la geometría al fabricar el cuerpo moldeado.

Este objeto se soluciona mediante las características de la reivindicación 1.

- 5 De este modo se crea un procedimiento para fabricar un cuerpo moldeado a partir de carburo de silicio unido por reacción, infiltrado con silicio o de carburo de boro, y un cuerpo moldeado fabricado de ese modo, que permiten una libertad en cuanto a la geometría. Mediante conformado primario, en donde una forma previa, a modo de capas, se estructura a partir de un granulado amorfo mediante la utilización de ligantes físicos y/o químicos, a partir de datos de construcción pueden fabricarse cuerpos moldeados con un molde grande y/o
- 10 complejo. Esto significa que son posibles rebajes que no pueden producirse con procedimientos de conformación cerámicos o que sólo pueden producirse mediante el ensamblado de distintos cuerpos moldeados. Por último, es posible producir las formas previas en muy poco tiempo.

Los datos CAD existentes pueden implementarse sin moldes de forma directa y rápida en componentes, piezas de trabajo u otros cuerpos moldeados.

- 15 El procedimiento según la invención está estructurado al menos en dos etapas, en donde primero la forma previa se estructura a modo de capas. El granulado de un material primario, utilizado para ello, en este caso carburo de silicio y/o carburo de boro, posibilita una densidad de empaquetado lo más elevada posible con una porosidad que permite la introducción de carbono coloidal o negro de carbón, o la deposición de carbono de manera que un espacio de poros formado por la porosidad se llena con carburo de silicio secundario y eventualmente silicio durante una combustión de reacción, y la forma previa se solidifica formando un cuerpo
- 20 moldeado.

- En el procedimiento según la invención, además, a diferencia de los procedimientos de colada con barbotina, las dimensiones se mantienen invariables cuando en la conformación, a partir de un material de relleno de
- 25 gránulos, se produce una forma previa solidificada, porosa, que puede manipularse, y a continuación su porosidad se llena mediante impregnación o deposición en fase de vapor, aun cuando el dispersante se extraiga, en el caso de la impregnación. Debido a esto pueden evitarse roturas, en particular al extraer la pieza en bruto desde moldes grandes, complejos.

- Según la invención, por tanto, se fabrica un cuerpo moldeado solidificado, cuyo carburo de silicio secundario formado, mediante el posicionamiento en el espacio de los poros de la forma previa, donde puede introducirse
- 30 carbono en una cantidad que puede seleccionarse, proporciona un efecto estabilizante ya durante la combustión, como también en combinación con el material primario. El carburo de silicio secundario (recién formado) determina de este modo la estructura del andamio del cuerpo moldeado, lo cual puede comprobarse mediante ensayos con microscopía electrónica de barrido.

- En la siguiente descripción y en las reivindicaciones dependientes pueden apreciarse otras configuraciones de
- 35 la invención.

A continuación, la invención se explica con mayor detalle mediante los ejemplos de ejecución representados en las ilustraciones que se adjuntan.

La figura 1, de forma esquemática y parcialmente seccionada, muestra una vista lateral de un cuerpo hueco de cerámica,

- 40 La figura 2, de forma esquemática, muestra una vista lateral de un cuerpo de cerámica con rebajes,

La figura 3, de forma esquemática, muestra un desarrollo del procedimiento de una fabricación de una pieza parcial de un cuerpo moldeado a partir de SiSiC, mediante la impregnación múltiple de una forma previa de SiC porosa con una suspensión de negro de carbón y una infiltración de silicio subsiguiente.

- La presente invención hace referencia a un procedimiento para fabricar cuerpos moldeados a partir de carburo de silicio unido por reacción, infiltrado con silicio o de carburo de boro.
- 45

- Una forma previa se estructura monolíticamente a modo de capas a partir de un granulado amorfo mediante la utilización de un proceso de curado o de fusión físico o químico. El granulado, en este caso, presenta una proporción de cantidad de al menos 95% de carburo de silicio o de carburo de boro con un tamaño medio de los gránulos de 70 a 200 μm . La forma previa así formada se impregna al menos una vez con una suspensión
- 50 de negro de carbón o el carbono se introduce mediante deposición en fase de vapor. En contacto con silicio líquido o gaseoso, a continuación, tiene lugar una combustión de reacción, en la cual se forma carburo de silicio secundario que solidifica un material compuesto por penetración producido.

De este modo, por primera vez es posible monolíticamente el vaciado de geometrías que pueden manejarse desde atrás.

Las figuras 1 y 2 muestran un cuerpo hueco cerámico y un cuerpo cerámico con rebajes que, por ejemplo, se utilizan como estructuras de intercambiadores de calor. Los componentes de esa clase pueden fabricarse con el procedimiento descrito, desde una pieza, sin otras etapas de fabricación como ensamblado, remoción mediante fresado o perforado. De manera correspondiente, en el componente terminado no se encuentran presentes puntos de unión.

El procedimiento según la invención es de al menos dos etapas y comprende la fabricación de una forma previa. Debido al material de relleno de gránulos utilizado se fabrica una forma previa porosa. La figura 3, como imagen a., muestra una pieza de una forma previa de esa clase. Mediante una utilización de granulados con un tamaño medio del gránulo de 70 a 200 μm y ligantes adecuados se alcanza una porosidad que permite una impregnación completa con dispersiones a base de nanopulvos. La posible alternativa es la introducción de carbono mediante separación de la fase gaseosa mediante CVD (deposición química de vapor). Si debe impregnarse varias veces o separar de la fase gaseosa, después de los tratamientos respectivamente precedentes debe permanecer espacio de los poros 2 que pueda ser atravesado de forma suficientemente libre, como muestran las imágenes b. a d. de la figura 3.

Puesto que el procedimiento según la invención en particular es adecuado para la fabricación de componentes de carburo de silicio infiltrado con silicio, el ejemplo de ejecución hace referencia a ese material.

A partir de un granulado de carburo de silicio 100/F, por ejemplo conocido por la cerámica técnica a prueba de fuego, cuya distribución del tamaño de los gránulos puede describirse con los valores:

d 10: 75 μm

d 50: 115 μm

d 90: 160 μm

y un ligante, preferentemente resina de furano, una forma previa se estructura a modo de capas. La forma previa así formada posee una porosidad que esencialmente se compone sólo de poros abiertos, el espacio de poros 2, como muestra la imagen a. de la figura 3. La porosidad es de 47 % en volumen con un valor mediano de la distribución del tamaño de los poros de 43 μm . La imagen a. de la figura 3, por tanto, se describe como granulado SiC con unión de resina.

A continuación, esa forma previa se impregna con una suspensión de negro de carbón acuosa, como muestra la imagen b. de la figura 3. La suspensión de negro de carbón contiene 30 % en peso (en cien) y además, junto con el dispersante a base de polielectrolito, contiene un agente humectante.

El agente humectante conduce a que la suspensión de negro de carbón 7, durante un secado, se fije en los gránulos de la forma previa porosa de SiC, así como en su estructura, como una primera capa de negro de carbón 3, como muestra la imagen c. de la figura 3, y que no se coagule en el espacio de poros 2. Gracias a esto se asegura que también en el caso de varias impregnaciones, como muestra la imagen d. en combinación con la imagen b. de la figura 3, se mantenga disponible un espacio de poros 2 que puede ser atravesado de forma suficiente. Esto muestra la imagen e. de la figura 3 mediante una segunda capa de negro de carbón 4 que está fijada sobre la primera capa de negro de carbón 3, y que deja libre un espacio de poros 2 restante, que puede ser atravesado. Ésta es una condición previa para la combustión de reacción subsiguiente con silicio infiltrado 5 que, según la imagen f. de la figura 3, penetra en el espacio de poros 2 restante, para formar SiC secundario 6, con respecto al SiC primario del granulado 1.

Después de por ejemplo una única impregnación de la forma previa, la relación de carburo de silicio/carbono puede ser de 87/13, después de dos impregnaciones de 79/21 y después de tres impregnaciones de 76/24.

La forma previa impregnada aquí de forma múltiple (a saber, dos veces) con una suspensión de negro de carbón, mediante la combustión de reacción se convierte en carburo de silicio (Si- SiC) infiltrado con silicio, formando SiC 6 secundario que solidifica el material compuesto por penetración representado en la imagen f. de la figura 3. Para ello, en el caso de temperaturas superiores a 1400°C, silicio líquido penetra en la porosidad abierta restante (remanente), así como en su espacio de poros 2.

El carbono es necesario para asegurar una humectación suficiente del SiC primario con silicio líquido. Además, el carbono, en la combustión de reacción, junto con el silicio, forma carburo de silicio secundario 6 que conduce a la solidificación del material compuesto por penetración, la cual ya se considera deseable durante la propia combustión, puesto que es estabilizante.

La parte en volumen y la distribución de los gránulos del carburo de silicio primario, en el cuerpo moldeado provisto de capas protectoras que contienen silicio, de manera preferente, corresponden esencialmente a aquellas del granulado de carburo de silicio en la forma previa. El espacio de poros 2 que se encuentra presente originalmente en la forma previa antes de la impregnación con suspensión de negro de carbón, en el estado provisto de capas protectoras que contienen silicio, preferentemente corresponde al volumen de carburo de

silicio secundario 6 y silicio 5. La relación del carburo de silicio secundario 6 y de silicio 5, como se representa en la imagen f. de la figura 3, depende en este caso del contenido de negro de carbón en la forma previa. En el caso de un contenido de negro de carbón reducido, junto con el gránulo primario del granulado 1, se encuentra presente casi exclusivamente silicio 5 (no representado). Al aumentar el contenido de negro de carbón aumenta la proporción del carburo de silicio secundario 6, como muestra la imagen f. de la figura 3. Ese carburo de silicio secundario 6, recientemente formado, y el carburo de silicio primario del granulado 1, por ejemplo, pueden diferenciarse mediante microscopía electrónica de barrido, como se describe por ejemplo en el artículo de J.N. Ness, T.F. Page, Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide, Journal of Materials Science 21 (1986), 1377 - 1397.

Los medios de proporción de capas protectoras que contienen silicio corrientes son la impregnación por superposición, mediante pabilos y por inmersión. La distancia entre la fuente de silicio y el material de la forma previa que debe utilizarse, en cuanto a una infiltración completa, no debe ser mayor que 150 - 200 mm. En la impregnación por superposición a menudo se utilizan cascos de SiSiC llenados con silicio o aglomerados de silicio, los así llamados alimentadores, que necesitan una superficie de contacto horizontal sobre la forma previa. Para la impregnación por inmersión en una masa fundida de silicio, se necesitan crisoles de grafito que sean suficientemente grandes para alojar la forma previa completa. Las formas previas habitualmente complejas y/o voluminosas fabricadas con el procedimiento aquí descrito, eventualmente pueden ser provistas de capas protectoras que contienen silicio sólo cuando también la fuente de silicio está fabricada como una pieza moldeada compleja, adecuada. El procedimiento según la invención también es adecuado para ello, en donde nuevamente se utiliza granulado de silicio con tamaños de los gránulos de 70 a 200 μm .

Una opción alternativa para introducir carbono es su deposición de la fase gaseosa.

Independientemente del ejemplo de ejecución antes descrito, según la invención en general aplica lo siguiente: para el curado de la forma previa estructurada a modo de capas puede utilizarse un ligante en forma de una resina que puede seleccionarse.

La forma previa puede estructurarse en base a datos de construcción mediante una impresora 3D que puede trabajar según el procedimiento de impresión láser o de modelado de inyección múltiple. Como datos de construcción pueden utilizarse medidas y formas predeterminadas de un cuerpo CAD. La estructuración a modo de capas de la forma previa puede tener lugar en grosores de la capa de 100 a 500 μm . La forma previa, antes de la impregnación de la deposición en fase de vapor, presenta una porosidad de al menos 40 % en volumen, con un valor mediano de la distribución del tamaño de los poros de al menos 40 μm . Como suspensión de negro de carbón se utiliza una suspensión de negro de carbón acuosa con un agente humectante que puede seleccionarse, para que la suspensión, durante el secado, se fije en los gránulos en el interior de la forma previa. Si la impregnación tiene lugar mediante la utilización de una suspensión, el agua se elimina de la forma previa preferentemente mediante secado, antes de que se realice la combustión de reacción.

La forma previa puede impregnarse varias veces con la suspensión de negro de carbón, en particular de dos a cuatro veces.

Mediante el procedimiento según la invención se fabrica un cuerpo moldeado a partir de un carburo de silicio o de boro con poros llenados mediante silicio infiltrado.

Un espacio de los poros que se encuentra presente antes de la impregnación o de la deposición de vapor en la forma previa, preferentemente, en el estado provisto de capas protectoras que contienen silicio, corresponde a un volumen de carburo de silicio secundario y silicio. La relación de carburo de silicio secundario y silicio puede regularse mediante un contenido de negro de carbón en la forma previa.

Según el procedimiento, junto con carburo de silicio o carburo de boro también pueden producirse cerámicas a base de óxido de aluminio/silicato, óxido de circonio, sílice fundida, etc., así como cerámica de óxidos. Para ello, una forma previa correspondiente de materias primas adecuadas, cuyos tamaños de los gránulos son comparables, se fabrica a modo de capas, por ejemplo mediante impresión 3D. Para los óxidos, entonces, se utilizan más bien ligantes inorgánicos en lugar de una resina; la impregnación posterior tiene lugar con nanopulvos oxídicos pirogénicos, dispersados en agua. Son ejemplos el ácido silícico pirogénico (por ejemplo aerosil) o el óxido de aluminio pirogénico (por ejemplo aeróxido). Este procedimiento para fabricar cerámicas de óxido no forma parte de la invención.

En este caso se trata de un procedimiento para fabricar cuerpos moldeados a partir de una cerámica de óxidos, donde una forma previa se estructura monolíticamente a modo de capas a partir de un granulado amorfo mediante la utilización de un proceso de curado o de fusión físico o químico. El granulado, en este caso, presenta un tamaño del gránulo medio de 70 a 200 μm , y la forma previa así formada se impregna al menos una vez con nanopulvos oxídicos pirogénicos, dispersados en agua, para la solidificación del material compuesto por penetración así formado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados a partir de carburo de silicio o carburo de boro, unidos por reacción e infiltrados con silicio, consiguiendo un cuerpo preliminar monolítico por capas mediante una granulación informe, sobre la que se aplica un proceso de endurecimiento o fusión físico o químico, caracterizado porque el granulado tiene una fracción en peso de al menos un 95 % de carburo de silicio o carburo de boro con un tamaño medio de gránulos –d50- de 70 a 200 μm , el cuerpo preliminar así creado se impregna al menos una vez mediante la introducción de una suspensión de negro de carbón, como suspensión de negro de carbón se utiliza una suspensión acuosa de negro de carbón con un agente con actividad de superficie seleccionable, de modo que la suspensión se aplica sobre los gránulos dentro del cuerpo preliminar durante el secado, y en contacto con silicio líquido o gaseoso, en el caso de una combustión de reacción subsiguiente, forma carburo de silicio secundario que solidifica un material compuesto por penetración producido.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un aglutinante tal como una resina.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el cuerpo preliminar se construye a partir de datos de diseño mediante una impresora 3D que trabaja según el principio de impresión láser o modelado de inyección múltiple.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como datos de diseño se utilizan las dimensiones y formas especificadas de un cuerpo CAD.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la constitución del cuerpo preliminar se realiza con un espesor de capa de 100 a 500 μm .
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el cuerpo preliminar tiene una porosidad antes de la impregnación de al menos 40 % en vol. con un valor medio de distribución del tamaño de poro de al menos 40 μm .
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el cuerpo preliminar se impregna varias veces con la suspensión de negro de carbón.

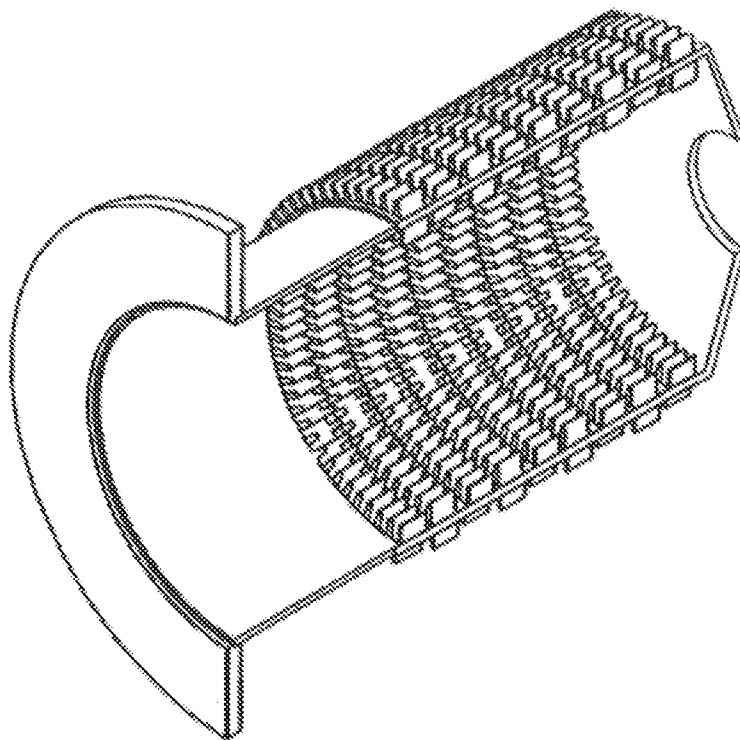


Fig. 1

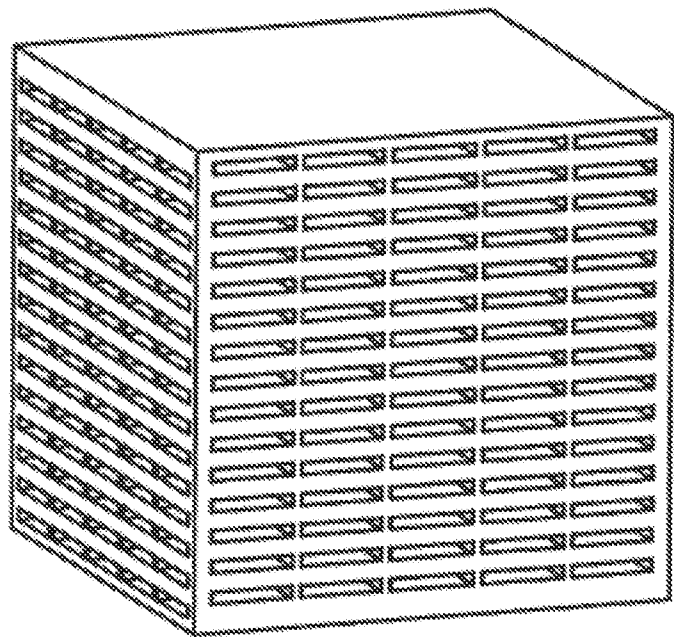


Fig. 2

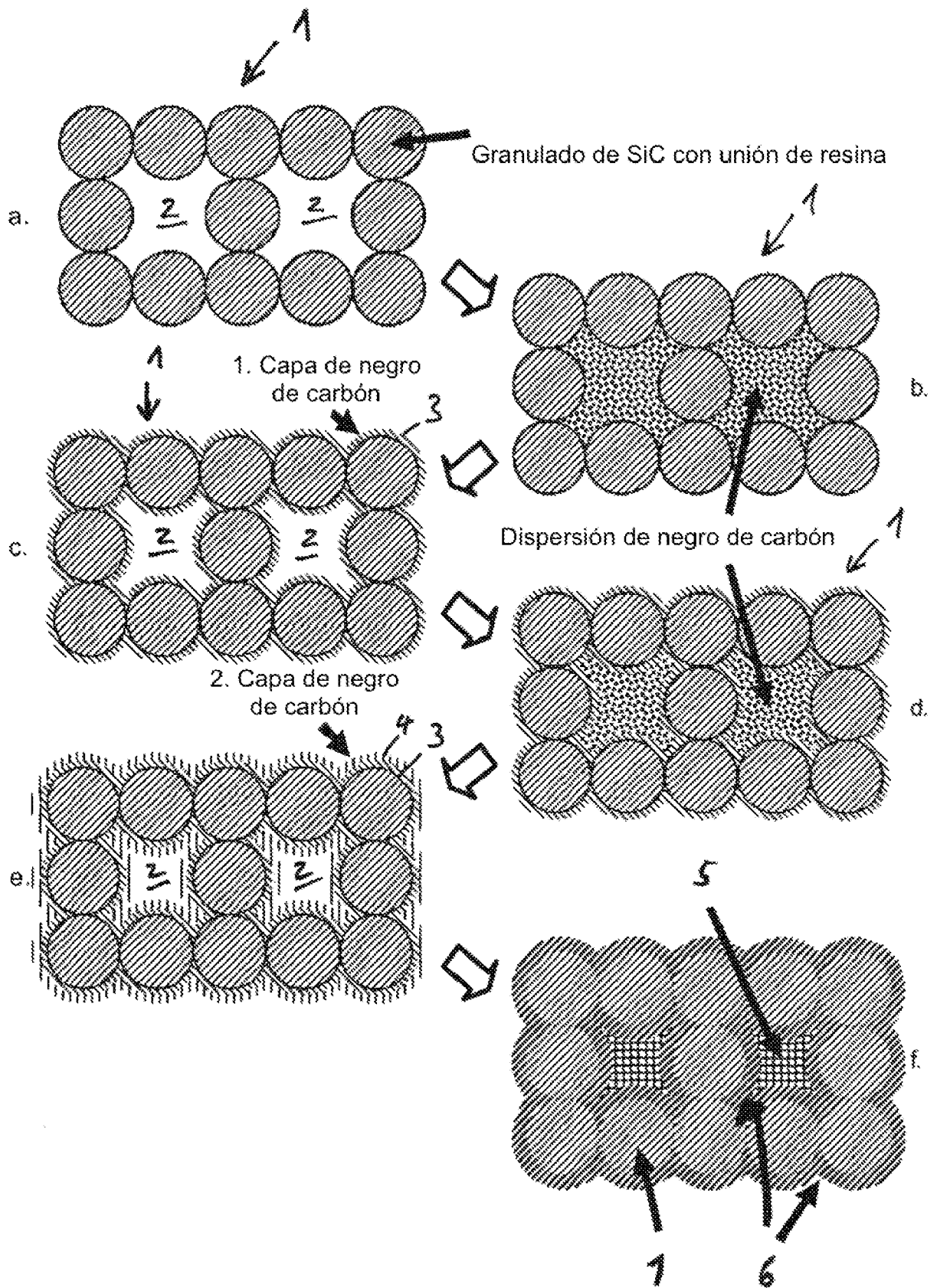


Fig. 3