



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 082**

51 Int. Cl.:  
**C03B 19/06** (2006.01)  
**B28B 1/26** (2006.01)  
**C30B 15/10** (2006.01)  
**C30B 35/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04786258 .6**  
96 Fecha de presentación : **04.08.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1663881**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una pieza de sílice amorfa sinterizada, moldeada y barbotina usada en este procedimiento.**

30 Prioridad: **07.08.2003 FR 03 09732**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2009**

73 Titular/es: **Saint-Gobain Centre de Recherches et d'Etudes Européen**  
**"Les Miroirs", 18 avenue d'Alsace**  
**92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es: **Linnot, Cyril y**  
**Poullain, Bernard**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 313 082 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 de fabricación de una pieza de sílice amorfa sinterizada, moldeada, y barbotina usada en este procedimiento.

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una pieza de sílice amorfa sinterizada, así como a un molde, y a una barbotina usada en este procedimiento.

A título de preámbulo, se darán las siguientes definiciones.

10

Por el término “barbotina” se designa una sustancia constituida por una suspensión de partículas en un líquido, generalmente agua con o sin aditivos tales como dispersantes, defloculantes, polímeros, etc.

15

En particular, una “barbotina de sílice” es una barbotina cuyas partículas están constituidas esencialmente por sílice. Salvo que se indique lo contrario, la palabra “barbotina” se usa en la presente memoria para designar una barbotina de sílice.

20

Se denomina “pieza en bruto” la pieza obtenida después del desmoldeo y antes de la sinterización, que ha sufrido un secado por lo menos parcial suficiente para asegurar la integridad de la pieza y el mantenimiento de la geometría durante su manutención después del desmoldeo.

Por el término “preforma” se designa la pieza en bruto antes de su desmoldeo.

25

La pieza de sílice sinterizada puede ser en particular un crisol usado para el crecimiento cristalino del silicio, en particular del silicio policristalino usado, por ejemplo, para la industria de los semi-conductores o para la producción de láminas, en inglés “wafers”, destinadas a las células fotovoltaicas que constituyen los paneles solares.

30

Para estas aplicaciones, la sílice usada o una de las sílices que entran en la mezcla de polvos que constituyen la parte seca de la barbotina debe ser particularmente pura (en particular una de las sílices puede ser sintética), y el procedimiento de realización no debe introducir ninguna impureza más allá de las especificaciones impuestas por los clientes. En particular la superficie interior del crisol, en contacto con el silicio, debe permanecer pura durante el ciclo de cristalización.

35

Se conocen varios tipos de procedimientos de fabricación para realizar unos crisoles u otras piezas de sílice.

40

En primer lugar, se conoce un procedimiento de fusión de arena de cuarzo mediante un arco eléctrico tal como se describe, por ejemplo, en el documento FR-A-2.726.820. La materia prima se introduce en un molde hueco en rotación y la fuerza centrífuga permite repartir y mantener la arena de cuarzo sobre las paredes de este molde. El calentamiento por un arco eléctrico permite realizar a continuación la fusión de la arena de cuarzo en sílice amorfa y fabricar así el crisol.

45

Con este tipo de procedimiento, la forma del crisol es necesariamente de revolución. En particular, resulta imposible producir un crisol de forma cúbica o que presenta una pared de espesor constante.

Se conocen asimismo unos procedimientos de fabricación por vía sol-gel o por el depósito electroforético tal como, por ejemplo, el descrito en el documento US 20021152768. Sin embargo, con esos procedimientos, el contenido de agua de las preformas es muy importante.

50

De ello resultan fuertes contracciones dimensionales, típicamente superiores a 5%, durante el secado. Los crisoles deben seguir siendo por lo tanto de tamaño reducido, típicamente inferior a 300-400 mm.

Además, el coste de dichos crisoles es generalmente elevado, en particular debido al coste de los precursores, al número y a la duración de las etapas necesarias.

55

Se conocen también unos procedimientos de fabricación mediante el vertido de una barbotina en un molde de yeso, secado y sinterización. Durante el fraguado de la barbotina, el yeso absorbe parcialmente el agua de la barbotina, dejando sólo en el molde la materia seca y agua de constitución de la pieza en bruto.

60

La pieza en bruto obtenida mediante estos procedimientos es muy frágil y difícil de manipular. Por lo tanto, es difícil producir unas piezas que presentan al mismo tiempo unas grandes dimensiones y unas paredes delgadas de sección constante o que presentan unos ángulos de despulla muy bajos.

65

En efecto, dichas piezas son muy difíciles de desmoldar sin desperfectos y de manipular después. Las barbotinas de sílice no tienen el carácter plástico de las barbotinas que contienen, por ejemplo, arcilla. Las piezas en bruto son por lo tanto extremadamente sensibles a cualquier tensión mecánica. Las tensiones crean unos defectos tales como unas fisuras, unas deformaciones, unas marcas, etc.

## ES 2 313 082 T3

Estas tensiones pueden, por ejemplo, ser inducidas por el secado dentro o fuera del molde. También pueden estar ejercidas por el molde, uno de sus constituyentes, un accesorio o un operario durante las operaciones de fabricación, en particular durante el desmoldeo. Estas tensiones se pueden inducir en la materia de la pieza en bruto o ejercer directamente sobre esta pieza, por ejemplo por fricción durante el desmoldeo u otra operación de fabricación, o mediante el más mínimo choque.

Además, el yeso contamina la pieza con sus elementos constitutivos, en particular alcalinos y alcalinos-térreos tales como el calcio o el sodio.

Se conoce asimismo a partir de la patente US nº 3.431.332 un molde de fabricación de una preforma que comprende una parte macho en un material poroso tal como el yeso y una parte impermeable, por ejemplo metálica. Sin embargo, las piezas fabricadas con este molde son difíciles de desmoldar sin desperfectos.

Entre los procedimientos de fabricación por vertido de una barbotina, secado y sinterización, la patente US nº 5.360.773 propone usar, para fabricar la barbotina, un polvo a base de sílice que presenta una repartición granulométrica específica y una superficie específica elevada para favorecer la conformación y la sinterización.

Pero la preparación de los polvos descritos en este documento necesita varias etapas de procedimiento costosas. Además, como las partículas de sílice son muy hidrófilas, cuanto más aumenta su superficie específica, más elevado debe ser el contenido de agua de la barbotina para permitir su vertido en el molde. La elección de partículas que presentan una superficie específica elevada conduce por lo tanto a una contracción dimensional elevada durante el secado que induce unos riesgos de deformación y de creación de tensiones residuales. Además, la contracción dimensional importante dificulta la obtención de tolerancias dimensionales ajustadas.

Unos enfoques recientes, tal como el descrito en el documento WO 0117902, intentan resolver este problema. Según esta solicitud de patente, la repartición granulométrica de las partículas de sílice debe ser bimodal y la proporción de líquido, en peso en la barbotina, se puede disminuir y reducir a un valor inferior a 20%.

La disminución de la cantidad de líquido (agua, lo más frecuentemente) permite efectivamente disminuir la contracción dimensional pero no la anula por completo.

Esta contracción está asimismo relacionada con la compacidad de la pieza en bruto. Una distribución bimodal no permite alcanzar una compacidad óptima en bruto. Así, las densidades en crudo obtenidas según la patente WO 0117902 son típicamente del orden de 1,6, y se necesita una temperatura de más de 1.350°C para obtener una densidad superior a 1,8 según los resultados presentados en el documento WO 0117902.

La contracción de la materia crea unas tensiones mecánicas en la preforma en curso de formación durante el fraguado de la barbotina en el molde, y después de la pieza en bruto durante el secado. El riesgo de que la pieza se rompa es por lo tanto elevado, en particular si ésta es de tamaño importante.

Por lo tanto, se preconizará una distribución bimodal sólo en el caso de piezas de tamaño reducido y/o que tienen una pared de pequeño espesor y/o de baja densidad.

Por lo tanto, existe una necesidad para un procedimiento de fabricación de una pieza de sílice sinterizada que resulte simple, que permita realizar unas piezas de grandes dimensiones, de forma cualquiera, que comprenda eventualmente unas paredes de poco espesor, de baja porosidad, de densidad en bruto elevada típicamente superior a 1,9, sustancialmente sin contracción durante el secado, y que permita conservar la pureza de los polvos usados en la barbotina.

El objetivo de la presente invención es satisfacer esta necesidad.

Según la invención, se alcanza este objetivo mediante un procedimiento de fabricación según la reivindicación 15.

Tal como se observará con mayor detalle en la continuación de la descripción, la pieza sinterizada así fabricada presenta ventajosamente una compacidad muy alta (densidad superior o igual a 1,9 g/cm<sup>3</sup>). Además, la parte impermeable permite evitar cualquier contaminación química de la sílice por contacto.

Ventajosamente también, las formas de la preforma y de la pieza sinterizada pueden ser cualquiera, con tal que el desmoldeo siga siendo posible. En particular, la preforma puede ser cúbica, cilíndrica, y más generalmente presentar cualquier forma de contenedor o de crisol.

Ventajosamente también, el perfil en sección transversal de una pared del molde revela una porosidad muy homogénea y, por el lado en contacto con la parte impermeable del molde, un estado de superficie notablemente similar al de la cara impermeable del molde.

Ventajosamente también, el procedimiento según la invención permite fabricar unas piezas de espesor reducido (típicamente inferior a 20 mm) y muy regular, de grandes dimensiones (típicamente de más de 500 mm), que presentan unos ángulos de despulla muy bajos (típicamente de menos de 1°), de buena pureza, de bajo coste y sin necesitar ningún tratamiento ulterior a la sinterización.

## ES 2 313 082 T3

Preferentemente, el procedimiento según la invención comprende asimismo las siguientes características:

- Previamente a la etapa e), se dispone un material de revestimiento, preferentemente un precursor de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), en la superficie de dicha pieza en bruto.
- Durante la etapa b) se sigue la alimentación con barbotina en dicho molde de manera que se compensa la evacuación de dicho líquido. El procedimiento según la invención permite una evacuación lenta del líquido, favoreciendo así ventajosamente la compensación de esta evacuación por una barbotina complementaria.
- Durante la etapa b) se puede mantener asimismo una depresión antes del vertido de la barbotina y/o independientemente en dicho molde de manera que se favorece la eliminación de burbujas en dicha barbotina. Ventajosamente, la porosidad de la preforma está de esta forma disminuida. Asimismo, se puede aplicar un vacío parcial a la barbotina justo antes del vertido para eliminar las burbujas.

Se puede fabricar una pieza en bruto según las etapas a) a c) del procedimiento según la invención. Esta pieza en bruto se destaca porque presenta una resistencia a la flexión en tres puntos, medida según el ensayo descrito en los ejemplos, comprendida entre 2 y 10 MPa.

Una pieza de sílice sinterizada fabricada según el procedimiento de la invención, en particular un crisol, se destaca porque presenta una resistencia a la flexión en tres puntos comprendida entre 16 y 30 MPa, preferentemente, una densidad comprendida entre 1,6 y 2,2 g/cm<sup>3</sup>.

Este crisol en polvo de sílice amorfa que proporciona una pureza superior a 99,5% de sílice se puede usar para la fabricación de lingotes de silicio policristalino.

La invención se refiere asimismo a un molde de fabricación de una preforma a base de sílice destinada a ser sinterizada, previsto para recibir una barbotina a base de partículas de sílice amorfa y de un líquido, que comprende unas partes interior y exterior apropiadas para delimitar una pared de dicha preforma. Este molde se destaca porque está de acuerdo con la reivindicación 1.

Así, en por lo menos una zona que delimita una porción útil de dicha pared, una por lo menos de dichas partes interior y exterior es deformable. Ventajosamente, esta parte deformable permite minimizar las tensiones residuales y las deformaciones en la preforma, tales como las ejercidas sobre la preforma durante su formación adaptando su forma bajo el efecto de las tensiones ejercidas por la materia de la preforma durante la etapa b).

La parte deformable presenta sin embargo una rigidez intrínseca suficiente para poder delimitar una pared de la preforma cuando se introduce la barbotina en el molde. A diferencia del molde descrito en el documento DE 10 130 186, no es necesario recurrir a una presión exterior para conferir esta rigidez al molde. Esta parte deformable se puede pelar a continuación de la preforma, tal como se describe más adelante, durante la etapa de desmoldeo c) y evitar así ejercer unos choques o fricciones sobre la preforma que se deteriora entonces fácilmente.

Este molde se utiliza preferentemente en el procedimiento según la invención.

Preferentemente, este molde presenta las otras características siguientes:

- En dicha zona, el espacio entre dichas partes interior y exterior es sustancialmente constante, preferentemente inferior a 10 cm, más preferentemente inferior a 5 cm.
- Dicha parte permeable está realizada en un material que absorbe dicho líquido, preferentemente en yeso o en un material que absorbe dicho líquido de manera similar al yeso.
- Dicha parte impermeable a dicho líquido, que está enfrentada a dicha parte permeable, comprende una camisa deformable bajo el efecto de una modificación de las dimensiones de dicha preforma durante su fabricación. Ventajosamente, la flexibilidad de la camisa evita unas rupturas durante la fabricación de las preformas, permaneciendo la camisa adyacente a la barbotina durante la contracción que resulta del fraguado.
- Dicha camisa está conformada de manera que puede ser retirada o "pelada" hacia el interior de dicha preforma evitando cualquier contacto con dicha preforma. Ventajosamente, la flexibilidad de la camisa permite así evitar las fricciones y otras tensiones mecánicas durante la operación de desmoldeo.
- Preferentemente también, dicha camisa es suficientemente deformable para, durante el desmoldeo de dicha preforma, permitir un paso a forzamiento de una protuberancia de dicha preforma de una altura inferior o igual a 1,1 veces el espesor de dicha camisa. Ventajosamente, una preforma en forma de crisol puede así, por ejemplo, presentar una marca o un motivo en relieve en su superficie en contacto con la camisa, o ser más ancha hacia el fondo del crisol.

## ES 2 313 082 T3

- 5 - Dicha camisa está realizada en un material inerte, en particular químicamente, frente a dicha barbotina. Ventajosamente, esta característica evita la difusión de material desde la parte impermeable hacia la preforma. Así, se evita la contaminación de la preforma por unas especies físico-químicas indeseables, tales como por ejemplo unos alcalinos y unos alcalino-térreos. Además esta característica evita cualquier modificación química de la preforma resultante de su contacto con la camisa.
- 10 - Dicha camisa, preferentemente de silicona o de un material alveolar, no se adhiere o se puede despegar de dicha preforma mediante deformación de dicha camisa durante el desmoldeo, en particular mediante inyección de aire entre dicha camisa y dicha preforma. Por lo tanto, ya no se necesita ningún agente de desmoldeo entre la camisa y la preforma. Tal como se observará con mayor detalle en la continuación de la descripción, una capa de material de revestimiento se puede así aplicar sobre la preforma después de su desmoldeo.
- 15 - Dicha camisa comprende unos orificios de inyección de aire. Ventajosamente, el aire inyectado facilita el desmoldeo de la preforma favoreciendo el despegado de la camisa y su deslizamiento sobre la preforma.
- 20 - Dicha parte impermeable a dicho líquido comprende un soporte de dicha camisa. Preferentemente, durante el desmoldeo de la preforma, se retira dicho soporte sin arrastrar dicha camisa, evitando así cualquier fricción sobre la preforma, y después se procede al despegado de dicha camisa y al desmoldeo de la preforma. Ventajosamente, se evitan así la ruptura o el deterioro de la preforma.

25 La invención se refiere asimismo a una barbotina que comprende un polvo que contiene más de 99,5% de sílice amorfa, mezclada con un líquido, preferentemente agua con o sin aditivo, que se destaca porque comprende más de 85% de materias secas y presenta una viscosidad comprendida entre 1 y 30 poises en el momento de ser vertida en un molde.

30 Preferentemente, el polvo de sílice o cada uno de los polvos que puede constituir eventualmente el polvo final por mezclado, tiene una superficie específica comprendida entre 0,01 y 20 m<sup>2</sup>/g.

Preferentemente también, la distribución granulométrica final del polvo, eventualmente obtenido por mezcla, y después incorporado al líquido para fabricar la barbotina, sigue muy cerca la distribución teórica de Fuller-Bolomey.

35 Ventajosamente, dicha barbotina permite obtener una fuerte compacidad de la preforma, típicamente de densidad superior a 1,9, en particular cuando se realiza con el procedimiento según la invención.

La invención se refiere asimismo al uso de una barbotina según la invención en un procedimiento de fabricación de una pieza en bruto destinada a ser sinterizada, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de vertido a presión.

40 Otras características y ventajas de la presente invención se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la lectura de la descripción siguiente y del examen del dibujo adjunto, en el que:

- la figura 1 representa, en sección transversal, un molde según la invención,
- 45 - la figura 2 representa un crisol fabricado mediante el molde representado en la figura 1,
- las figuras 3 y 4 representan unas fotografías de secciones de piezas en bruto fundidas con unas barbotinas según la técnica anterior y según la invención, respectivamente,
- 50 - la figura 5 representa el perfil transversal de concentración en calcio (Ca) de la pared del crisol de la figura 2,
- la figura 6 representa una fotografía tomada con el MEB de una sección transversal de la pared de una pieza sinterizada según la técnica anterior.

55 La pieza sinterizada presenta una forma y unas dimensiones sustancialmente idénticas a las de la pieza en bruto usada para su fabricación. Las referencias usadas en la figura 2 para designar unas partes de un crisol se usan por lo tanto asimismo para designar las partes correspondientes de la pieza en bruto y de la preforma de la que procede este crisol.

60 La figura 1 representa un molde según la invención, usado para poner en práctica los ejemplos siguientes.

El molde 10 comprende una parte exterior 12, o “parte hembra”, y una parte interior 14 o “parte macho”, o “núcleo interno”. La parte interior 14 se inserta en la parte exterior 12, con el fin de definir un volumen de molde 16 destinado a recibir la barbotina a base de sílice amorfa. El volumen 16 del molde 10 representado en la figura 1 tiene la forma de un crisol invertido. La flecha V define el eje vertical y apunta hacia arriba.

La parte exterior 12 comprende una cara interior 22 porosa, por ejemplo de yeso, por la cual el líquido se puede evacuar del volumen 16. Está perforada por una abertura superior 26 por la que se puede introducir la barbotina, por

## ES 2 313 082 T3

gravedad, en el volumen 16. Preferentemente, la parte exterior 12 comprende un ensamblaje de bloques 12a-12f que se pueden desensamblar de manera que se puede liberar la preforma ejerciendo un mínimo de esfuerzo.

La parte interior 14 comprende una camisa 30 y un soporte de camisa 31.

La camisa 30, por ejemplo de silicona o de un material celular de tipo espuma, comprende una cara exterior 32 destinada a estar en contacto con la barbotina e impermeable al líquido. Preferentemente, la camisa 30 es flexible y no se adhiere o se adhiere poco a la preforma.

Por “flexible” se entiende “que presenta una flexibilidad suficiente para acompañar la evolución dimensional de la pieza en curso de formación en el interior del molde 10”. Se adapta esta flexibilidad mediante la elección de la naturaleza del material y del espesor de la camisa. El mantenimiento para garantizar la forma deseada está asegurado mediante el soporte 31.

Ventajosamente, la flexibilidad de la camisa 30 protege la pieza en curso de formación y la preforma de los choques externos. En particular, la camisa 30 se puede dejar provisionalmente sobre la preforma después de la separación del soporte 31 con el fin de protegerla durante su manipulación. Preferentemente, la flexibilidad de la camisa 30 es suficiente para que pueda deformarse, sin romper o deteriorar la preforma durante el paso a forzamiento de un sobreespesor de la preforma. La deformación puede, por ejemplo, resultar del paso de una protuberancia de la preforma orientada perpendicularmente a la dirección de desmoldeo D. La protuberancia puede ser, por ejemplo, una letra en relieve practicada sobre la superficie interior de la preforma en contacto con la cara exterior 32 de la camisa 30 durante el moldeo.

También preferentemente, la flexibilidad de la camisa 30 es suficiente para que se pueda “pelar”, es decir, ser retirada de la preforma poco a poco, preferentemente replegándose sobre sí misma. Ventajosamente, la retirada de la parte interior 14 puede realizarse progresivamente por pelado de la camisa 30, siendo las partes de la camisa 30 puestas fuera de contacto de la preforma replegadas hacia el interior de la preforma. La preforma se puede así desmoldar sin ninguna fricción con la camisa 30, lo que reduce los riesgos de romper la preforma.

La adhesividad de la camisa 30 sobre la preforma es preferentemente lo suficientemente baja para que la camisa 30 pueda ser retirada de la preforma, sin romperse, mediante una tracción que tiende a separarla de la preforma. En particular, se prefieren unos materiales que no tengan ninguna afinidad físico-química con los constituyentes de la barbotina. Preferentemente, la adhesividad es suficientemente baja para que una inyección de aire con baja presión, típicamente comprendida entre 1 y 5 atmósferas entre la cara exterior 32 y la preforma, sea suficiente para despegar la camisa 30 después de la separación del soporte 31. Preferentemente, para ello se practican unos orificios de inyección de aire 34 en la camisa 30.

La posición de estos orificios se indica, por ejemplo, en la figura 1. Se pueden preferir y adaptar otros sitios a la geometría de la pieza.

También preferentemente, la camisa 30 es inerte frente a la barbotina, es decir, que no reacciona químicamente con la barbotina y que no difunde en la barbotina los elementos químicos que la constituyen.

El soporte de camisa 31 está concebido para sostener la camisa 30 y evitar su hundimiento bajo el efecto de la barbotina antes de que ésta haya fraguado. Preferentemente, el soporte 31 es de material rígido, por ejemplo de metal. También preferentemente, la camisa 30 no está pegada sobre el soporte 31 con el fin de que este último se pueda retirar independientemente de la camisa 30.

El volumen del molde 16 está delimitado por la cara interior 22 porosa y por la cara exterior 32 impermeable. El espacio entre las caras interior 22 y exterior 32 es preferentemente inferior a 10 cm, más preferentemente inferior a 5 cm, en particular inferior a 25 mm.

Este espacio define el espesor “e” de una pared 38 de un crisol 40, tal como se ha representado en la figura 2. La pared 38, de forma complementaria a la del volumen 16, comprende un fondo 42 y cuatro paredes laterales 44a-44d. La pared 38 presenta una superficie interior 46 destinada a estar en contacto con el silicio policristalino a fabricar, denominada “cara de contacto” y una superficie exterior 48, sustancialmente paralela a la superficie interior 46.

Según la invención, en las zonas del molde 10 en las que se forman las porciones útiles de la pared 38, es decir, las porciones de la pared 38 que soportan una superficie de contacto, una sola de las partes exterior e interior del molde 10 es permeable al líquido.

Preferentemente, la barbotina según la invención, introducida en el volumen del molde 16, comprende un polvo que contiene más del 99,5% de sílice amorfa, mezclado con un líquido, preferentemente agua. Según la invención, la barbotina comprende más del 85% de materias secas y presenta una viscosidad comprendida entre 1 y 30 poises en el momento de ser vertida en un molde.

Por “polvo” se entiende, en la presente descripción, un polvo o una mezcla de polvos.

## ES 2 313 082 T3

La viscosidad debe permitir que un litro de barbotina fluya bajo su propio peso a través de un orificio calibrado de 23 mm en menos de un minuto y en más de 5 segundos. Dicha viscosidad permite ventajosamente que las burbujas de aire aprisionadas durante el llenado del molde sean evacuadas naturalmente. La preforma presenta así una fuerte compacidad y, ventajosamente, la pared 38 del crisol 40 está así exenta de burbujas residuales.

La viscosidad tan baja de la barbotina según la invención en el momento del vertido permite realizar unas piezas de espesor reducido y constante. Así, es posible fundir unos artículos que tienen unas dimensiones superiores a 700 mm, con unas paredes verticales de espesor inferior a 20, incluso a 10 mm. La viscosidad medida varía de 1 a 30 poises.

Este valor de viscosidad se mide en un ambiente climatizado a 20°C, mediante un reómetro Rhéolab Physica LM/MC en una cuba de 44 mm de diámetro y de 157 mm de altura con una pala de dos aletas de 25 mm de anchura, de 80 mm de altura y de 2 mm de espesor (móvil de tipo "Z2 DIN") sumergida totalmente en la barbotina a caracterizar.

La medición se realiza con la ayuda del programa del constructor imponiendo la velocidad de rotación del móvil y midiendo la tensión ejercida durante un ciclo de 180 segundos. Este ciclo comprende una fase de subida de la velocidad de cizallamiento (shear rate) de 0 a 150 s<sup>-1</sup> en sesenta segundos, una meseta de sesenta segundos a 150 s<sup>-1</sup> y después un descenso de cizallamiento de 150 a 0 s<sup>-1</sup>.

La viscosidad se mide al final de la meseta cuando la velocidad de rotación del móvil es constante. La viscosidad se calcula entonces mediante la fórmula:  $\eta = \tau/D$ , en la que  $\eta$  es la viscosidad,  $\tau$  es la tensión de cizallamiento medida y D es la velocidad de cizallamiento impuesta.

La viscosidad deseada de la barbotina se obtiene mediante la dosificación inicial de los componentes de la barbotina, control justo antes del vertido y ajuste del contenido de agua si fuese necesario.

Ventajosamente, la preparación de la barbotina según la invención permite minimizar la contracción de la pieza durante unas operaciones de secado y de sinterización. Se obtiene así un excelente control dimensional.

Preferentemente, dicho polvo de sílice amorfa o cada uno de los polvos que la constituyen tiene una superficie específica comprendida entre 0,01 y 20 m<sup>2</sup>/g.

Preferentemente, el polvo a base de sílice amorfa presenta una granulometría que sigue la ley de Füller-Bolomey.

Se recuerda en este momento que la teoría de Füller-Bolomey permite simular una repartición ideal de granos conociendo el diámetro de los granos más grandes del polvo o de la mezcla de polvos ( $d_{\max}$ ) y el de los más pequeños ( $d_{\min}$ ).

El porcentaje acumulado de granos de tamaño inferior a un diámetro d ( $\gamma_d$ ) se puede calcular entonces según la fórmula:

$$y_d = ad^{\frac{1}{5}} + b \text{ en la que } a = \frac{100}{d_{\max}^{\frac{1}{5}} - d_{\min}^{\frac{1}{5}}} \text{ y } b = -ad_{\min}^{\frac{1}{5}}$$

Si  $\gamma_{d_{\text{exp}}}$  es el porcentaje másico acumulado de los granos de la mezcla experimental de diámetro inferior a d y  $\gamma_{d_{\text{Füller-Bolomey}}}$  el porcentaje másico acumulado de los granos de la mezcla teórica de diámetro inferior a d, se puede entonces definir un índice de compacidad (I) como sigue:

$$I = \sum_{d_{\min}}^{d_{\max}} (y_{d_{\text{exp}}} - y_{d_{\text{Füller-Bolomey}}})^2$$

Los puntos de medición están repartidos de 0,1 en 0,1  $\mu\text{m}$  si  $d < 1 \mu\text{m}$ , de 1 en 1  $\mu\text{m}$  si  $d < 10 \mu\text{m}$ , de 10 en 10  $\mu\text{m}$  si  $d < 100 \mu\text{m}$  y de 100 en 100  $\mu\text{m}$  si  $d < 1.000 \mu\text{m}$ .

El índice buscado es por lo tanto el más bajo posible. En este caso, la curva experimental es la más cercana posible del modelo de Füller-Bolomey. Ventajosamente, este índice es inferior a 500, más ventajosamente este índice es inferior a 100.

Evidentemente, se pueden usar otros modelos de distribución teórica óptima para obtener unos polvos que alcanzan una compacidad satisfactoria que entra en la zona de repartición granulométrica definida anteriormente.

Uno o varios de los polvos de sílice de la mezcla pueden ser la sílice sintética, es decir, fabricada por síntesis a partir de precursores químicos orgánicos o minerales y no obtenidas por fusión de minerales refinados o no. Ventajosamente,

## ES 2 313 082 T3

este tipo de sílice presenta un porcentaje de impurezas muy bajo, habitualmente inferior a una parte por millón, y típicamente de algunos ppb (partes por billón).

5 La barbotina se puede fabricar según unas técnicas conocidas por el experto en la materia, mediante el amasado de los polvos dosificados y de la cantidad deseada de líquido.

Para fabricar una pieza de sílice sinterizada, se procede de la siguiente manera. Se aplica un agente desmoldeante sobre la cara interior 22 de la parte impermeable 12 del molde 10.

10 Después de haber preparado una barbotina según la invención, ésta se introduce en el molde 10, por gravedad, por la abertura superior 26. El recipiente que contiene la barbotina y el volumen 16 se pueden poner, temporal e independientemente, a una presión preferentemente de más de 0,5 atm para eliminar lo mejor posible las burbujas residuales de la barbotina.

15 Después de llenar el volumen 16, la cara interior 22 porosa del molde 10 absorbe, por lo menos parcialmente, el líquido de la barbotina. El llenado completo del volumen 16 y la evacuación se pueden favorecer mediante una puesta a presión hidrostática del interior del molde 10, gracias al uso de una columna de alimentación de altura adaptada a la geometría de la pieza.

20 Cuando el polvo de sílice sigue de cerca la ley de Füller-Bolomey, y dicho polvo comprende sólo unas partículas cuyo tamaño está comprendido entre  $0,2 \mu\text{m}$  y  $200 \mu\text{m}$ , la barbotina está particularmente adaptada para un uso mediante un procedimiento que comprende una etapa de moldeo a presión.

25 A medida que el líquido se evacua, las partículas de sílice amorfa se inmovilizan unas con relación a las otras. Esta inmovilización se denomina fraguado de la preforma. La porosidad residual entre las partículas inmovilizadas permite sin embargo el paso por el líquido, y su absorción por el exterior del molde 10.

Este fraguado se efectúa progresivamente desde la cara interior 22 porosa hasta la cara exterior 32 impermeable al líquido.

30 Se introduce barbotina complementaria en el molde 10 a medida que el líquido es absorbido. Ventajosamente, una parte del volumen dejado libre por el líquido se llena así mediante unas partículas de sílice de la barbotina complementaria.

35 Después de esta etapa, el molde 10 contiene la preforma. Se deja entonces cualquier alimentación con barbotina complementaria y se procede al desmoldeo de la preforma.

40 Para ello, se retira el soporte 31 que no se adhiere a la camisa 30. La preforma mantiene su integridad geométrica, habiendo sido evacuado el líquido. La camisa 30 se retira entonces de la preforma, por ejemplo, mediante inyección de aire a través de los orificios 34. Este resultado puede proceder asimismo de una tracción ejercida sobre la camisa 30, o de un repliegue controlado de la camisa sobre sí misma. El modo exacto de retirada de la camisa se adapta según la geometría de la pieza.

45 Los bloques 12a-12f se desolidarizan y se apartan de la preforma. La presencia del agente desmoldeante sobre la cara interior 22 facilita el desmoldeo. No siendo la superficie exterior 48 del crisol "de contacto", es decir, que no está en contacto con el contenido del crisol durante su uso, su contaminación por unos elementos de la parte permeable 12 o por el agente desmoldeante es de menor importancia.

50 Después del desmoldeo, la preforma se seca y después se sinteriza según unos procedimientos habituales. Ventajosamente, la preforma presenta las siguientes características:

- Resistencia a la flexión en tres puntos, medida según el ensayo descrito en los ejemplos comprendida entre 2 y 10 MPa;
- 55 - Baja presencia de burbujas o de porosidad de tamaño superior a  $20 \mu\text{m}$ , tal como se puede apreciar en la figura 4. Esta figura 4 se debe comparar con la figura 3 que representa la sección de una muestra fundida con una barbotina que tiene una viscosidad superior a 30 P y que no ha permitido la evacuación de las burbujas que estaban aprisionadas.

60 La pieza sinterizada presenta una resistencia a la flexión en tres puntos comprendida entre 16 y 30 MPa, y una densidad comprendida entre 1,6 y  $2,2 \text{ g/cm}^3$ .

65 Sin estar pretender estar vinculado a ninguna teoría, el solicitante explica en parte las prestaciones mecánicas de las piezas sinterizadas mediante la ausencia de un "frente de divergencia" que procede de una línea de separación de las aguas 50 en el seno de la pared 38 (véase la figura 6).

## ES 2 313 082 T3

Con un molde habitual de dos partes permeables en yeso, el líquido de la barbotina introducida inicialmente, y después a título complementario, en el molde, es en efecto aspirado hacia la parte permeable del molde más cercana, si las 2 partes del molde son equivalentes, lo cual es más el caso más frecuente.

5 El líquido sustancialmente a media-distancia entre las dos partes del molde puede por lo tanto ser aspirado hacia una u otra de estas partes. En estas zonas a media-distancia entre las dos partes permeables del molde, que forman un frente de divergencia, la pieza sinterizada es menos densa y por lo tanto más frágil.

10 Esta zona porosa facilita además la corrosión o la penetración por el silicio líquido. Por eso, durante un moldeo tradicional de yeso, se busca ajustar los parámetros del procedimiento para situar este frente de divergencia en el centro de la pieza con el fin de limitar sus efectos negativos.

15 El uso de un molde que únicamente comprende una sola parte permeable elimina dicho frente de divergencia y permite obtener una pieza cuya densidad es muy homogénea sobre la totalidad del espesor “e” de la pared.

La figura 5 representa el contenido de calcio de la pared 38, desde la superficie interior 46 (“perfil de [Ca] por el lado de la camisa”) y desde la superficie exterior 48 (“perfil de [Ca] por el lado del yeso”) del crisol 40. Se observa que el contenido de calcio no aumenta la aproximación de la superficie interior 46.

20 Se explica este fenómeno por la ausencia de difusión o de transporte de materia o de iones que corren el riesgo de contaminar la sílice desde la camisa 30 hacia la barbotina contenida en el molde 10. Ventajosamente, la superficie interior 46, en contacto con el material a tratar en el crisol 40, presenta así una gran pureza.

25 Además, el carácter impermeable de la camisa 30 evita el transporte por el líquido de las impurezas que proceden del yeso. En efecto, el movimiento de evacuación del líquido de la barbotina se efectúa exclusivamente desde la preforma hacia la pared permeable.

30 Así, en la superficie interior 46, el contenido de calcio generado por la difusión de las especies a partir del molde de yeso es más de 50 veces inferior al medido en la superficie en contacto con el yeso, el del sodio es más de 10 veces inferior.

35 Así, se puede conservar la pureza del polvo de sílice amorfa inicialmente usado para preparar la barbotina. Esta limitación en impurezas permite limitar la contaminación del baño de silicio durante el uso del crisol, y por lo tanto favorecer vidas largas para los portadores de cargas de las láminas, en inglés “wafers”, cortadas en lingotes de silicio policristalino producidos con la ayuda del crisol 40.

La ausencia de contaminación de la superficie interior 46 del crisol 40 que procede del molde 10 permite realizar unas piezas de sílice que presentan, en la proximidad de la superficie interior 46, una pureza muy alta.

40 En efecto, cada impureza puede permanecer en un porcentaje próximo del porcentaje del polvo de sílice inicial; así, se puede mantener un porcentaje que no permite alcanzar los procedimientos habituales de fundición en molde de yeso, en particular para el calcio y los demás elementos presentes en el yeso.

45 Por el contrario, habitualmente el contenido de calcio aumenta con el acercamiento a la superficie exterior 48. Por lo tanto, es preferible que la parte impermeable 14 del molde 10 sea la parte en contacto con la superficie interior 46 del crisol 40.

50 Con los moldes en yeso, se debe disponer una capa de un agente desmoldeante, por ejemplo de grafito, entre el molde y la barbotina para facilitar el desmoldeo de la preforma.

55 Preferentemente, según la invención, la camisa 30 está realizada en un material no adherente a la preforma, por ejemplo en silicona. Según la invención, ya no se necesita un agente desmoldeante entre la camisa 30 y la barbotina. Ventajosamente, la pureza de la superficie interior 46 del crisol 40 está mejorada, siendo excluida cualquier difusión de agente desmoldeante en la preforma. Más ventajosamente, el procedimiento de fabricación está simplificando.

Además, con los moldes habituales en yeso, el agente desmoldeante se deposita parcialmente en la superficie de la preforma. Por lo tanto, se debe eliminar después del desmoldeo de la preforma, para que un material de revestimiento se pueda aplicar después en la superficie de la pieza.

60 La eliminación del agente desmoldeante se realiza habitualmente por combustión durante la sinterización.

El material de revestimiento se puede usar para crear, después del secado, un revestimiento funcional. En el caso de un crisol destinado a la fabricación de silicio policristalino, el revestimiento de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se usa como agente desmoldeante para el silicio, anti-humectante y de barrera de difusión.

65 Según la invención, al no ser necesario ningún agente desmoldeante entre la barbotina y la camisa 30, se puede aplicar ventajosamente una capa del material de revestimiento inmediatamente después de la etapa de moldeo, por ejemplo revistiendo la superficie interior 46 de la preforma que ha estado en contacto con la cara exterior 32 de

## ES 2 313 082 T3

la camisa 30. Ventajosamente, la buena resistencia mecánica de la preforma según la invención permite aplicar el revestimiento sin ningún riesgo de deteriorar la preforma.

Ventajosamente, la pieza en bruto y el revestimiento, por ejemplo, de precursor de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  son co-sinterizados. Se realiza así una pieza sinterizada que se puede utilizar directamente, por ejemplo para la fabricación de lingotes de silicio usados en los paneles solares. Se obtiene entonces un revestimiento que presenta una excelente adherencia y una remarcable homogeneidad.

Los ejemplos no limitativos siguientes se proporcionan con el objetivo de ilustrar la invención.

En estos ejemplos, las mediciones reológicas se realizan según el método descrito anteriormente.

Los crisoles ensayados comprendían un fondo sustancialmente cuadrado de más de 500 mm de lado, y una pared lateral sustancialmente perpendicular al fondo de una altura sustancialmente constante superior a 300 mm, de un espesor de 5 a 20 mm.

La resistencia mecánica de las piezas en bruto y de las piezas sinterizadas se mide en flexión sobre unos barros de dimensiones 150 mm \* 25 mm \* 25 mm cortados de las piezas realizadas con la ayuda de una prensa Lloyd y de un montaje de distancia entre ejes de 125 mm provisto de un sensor de 1.000 N o 10 kN.

### Ejemplo 1

En este ejemplo, se ha usado sílice amorfa obtenida por fusión de arena y después triturada en unas instalaciones reservadas al tratamiento de la sílice amorfa de gran pureza para obtener diferentes fracciones granulométricas. Esta fuente de sílice es particularmente ventajosa puesto que permite obtener unos polvos de gran pureza y de gran homogeneidad. Las superficies específicas de los polvos obtenidos varían entre 0,01 y 20 m<sup>2</sup>/g.

Se mezclan en seco, en un mezclador:

25% en peso de polvo de la fracción granulométrica 200  $\mu\text{m}$  - 620  $\mu\text{m}$ ,

50% en peso de polvo de la fracción granulométrica 40  $\mu\text{m}$  - 200  $\mu\text{m}$ ,

17% en peso de polvo de la fracción granulométrica 1  $\mu\text{m}$  - 40  $\mu\text{m}$ , y

8% en peso de polvo de la fracción granulométrica 0,1 - 1  $\mu\text{m}$ .

Se introduce agua para obtener una barbotina que contiene más de 87% en peso de materia seca. Se mantiene la agitación para obtener una viscosidad comprendida entre 1 y 30 poises.

Se vierte esta barbotina en un molde tal como el representado en la figura 1, siendo el lado de la base cuadrada del molde superior a 700 mm.

Se deja que el agua se evacue durante 24 horas por la parte exterior 12, en yeso, del molde.

El soporte metálico central 31 se retira directamente al final del fraguado.

La camisa flexible 30 se puede retirar a partir de esta etapa o permanecer en su sitio durante la primera parte del secado.

La camisa flexible 4 se retira a continuación con o sin inyección de aire según los tamaños y formas de las piezas deseadas. Después se retiran los bloques 12a-12f de la parte exterior 12 del molde. Entonces, es posible desplazar la preforma para llevar a cabo la fase final de secado y de sinterización.

La preforma obtenida tiene una resistencia mecánica superior a 3 MPa. Se seca en una autoclave a 90°C durante 12 horas y después se sinteriza a 1.200°C durante una hora. La pieza final sinterizada tiene una resistencia mecánica de 20 MPa. La contracción de la preforma durante la sinterización es inferior a 0,5%.

### Ejemplo 2

El procedimiento de fabricación es idéntico al del ejemplo 1, pero la distribución granulométrica es la siguiente:

25% en peso de polvo de la fracción granulométrica 200  $\mu\text{m}$  - 620  $\mu\text{m}$ ,

50% en peso de polvo de la fracción granulométrica 40  $\mu\text{m}$  - 200  $\mu\text{m}$ ,

15% en peso de polvo de la fracción granulométrica 1 - 40  $\mu\text{m}$ , y

10% en peso de polvo de la fracción granulométrica 0,2 - 1  $\mu\text{m}$  preparada en vía líquida.

## ES 2 313 082 T3

La cantidad de agua se ajusta de manera que la barbotina tenga un porcentaje de materia seca, en peso, superior a 87%. Las prestaciones son idénticas a las del ejemplo 1 que muestra la estabilidad de las propiedades de las piezas obtenidas con relación a los modos de trituración aplicados a los polvos incorporados en la mezcla.

### 5 Ejemplo 3

El procedimiento de fabricación es idéntico al del ejemplo 1, pero la distribución granulométrica es la siguiente:

- 70 a 30% en peso de polvo de la fracción granulométrica 40  $\mu\text{m}$  - 200  $\mu\text{m}$ ,
- 10 50 a 15% en peso de polvo de la fracción granulométrica 1 - 40  $\mu\text{m}$ ,
- 15 35 a 5% en peso de polvo de la fracción granulométrica 0,2 - 1  $\mu\text{m}$  de superficie específica comprendida entre 1 y 50  $\text{m}^2/\text{g}$ . Esta fracción se puede obtener por fusión y trituración de sílice, o se puede sintetizar por hidrólisis con llama de  $\text{SiCl}_4$ .

La cantidad de agua se ajusta de manera que la barbotina tenga un porcentaje de materia seca, en peso, superior a 86%.

20 Esta barbotina es particularmente apropiada en el caso de la técnica de vertido a presión en la que el agua se expulsa por presión a través de un molde de polímero. Se realizan dos piezas a partir de esta barbotina, una en un molde según la invención y la otra en un molde adaptado al vertido a presión. La densidad de las piezas en bruto está comprendida entre 1,6 y 2  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

25 Después de la sinterización, las piezas presentan una resistencia de compresión en frío comprendida entre 80 y 250 MPa, una resistencia a la flexión en tres puntos comprendida entre 16 MPa y 30 MPa, y una densidad comprendida entre 1,6 y 2,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

### 30 Ejemplo 4

Se procede como en el ejemplo 1 hasta la etapa de secado. Se recubre entonces la superficie interior 46 que ha estado en contacto con la camisa 30 de silicona, libre de agente desmoldeante, con una suspensión acuosa de un polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de un diámetro medio igual a 15  $\mu\text{m}$ . Después, se procede a la co-sinterización de la preforma y del revestimiento de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como en el ejemplo 1 bajo atmósfera oxidante, neutra o reductora. Se obtiene así una pieza cubierta de un revestimiento adherente e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

40 La barbotina se prepara como en el ejemplo 1, pero se usa un molde habitual de yeso (partes interior y exterior de yeso) para el moldeo. La pared de la pieza sinterizada presenta, en sección transversal, una zona central menos densa y porosa o "frente de divergencia", sintomática de la aspiración de agua sobre los dos lados (por la superficie interior 46 y la superficie exterior 48) de la pieza en curso de moldeo.

### 45 Ejemplo 6

Se prepara una mezcla idéntica al ejemplo 1, pero la viscosidad de la barbotina es superior a 30 poises, el tiempo de flujo de la barbotina bajo su propio peso a través de un orificio de 23 mm es superior a 1 min. El tiempo de llenado del molde resulta entonces muy largo y los riesgos de que la barbotina fragüe o fluya difícilmente entre las partes del molde son altos. Esto conduce a formar unas piezas incompletas, en particular en los ángulos en los que el molde no se ha podido alimentar correctamente.

### Ejemplo 7

55 Se usa en la mezcla preparada un polvo de superficie específica superior a 50  $\text{m}^2/\text{g}$  para constituir la fracción <1  $\mu\text{m}$ . Entonces resulta necesario introducir una cantidad de agua, en peso, superior a 14% para realizar la dispersión del polvo, debido a la fuerte superficie específica de la fracción de este polvo <1  $\mu\text{m}$  y de su fuerte carácter hidrófilo. Después se procede como en el ejemplo 1. La barbotina tiene una viscosidad, antes del vertido, suficiente para asegurar el llenado del molde, pero el tiempo de fraguado es demasiado lento. Los movimientos de la barbotina en el interior del molde necesarios para la evacuación de la gran cantidad de agua provocan la formación de zonas heterogéneas, susceptibles de dar lugar a unas fisuras. Además, el uso de polvos de superficies específicas grandes fragiliza la preforma y puede contribuir a alterarla durante el desmoldeo.

65 Este tipo de barbotina es por otro lado poco compatible con el procedimiento de vertido a presión o de vertido en molde de yeso. Los polvos demasiado finos son susceptibles de obturar la porosidad de los moldes (resinas o yeso) y de desfavorecer las operaciones de desmoldeo con unos riesgos elevados de ruptura.

## ES 2 313 082 T3

### Ejemplo 8

5 Se usan las mismas materias primas que en el ejemplo 7 pero se prepara la barbotina añadiendo una cantidad de agua que permite obtener una mezcla que contiene 92% de materias secas, en peso. La viscosidad de la barbotina antes del vertido es de 0,2 poises. Después, se procede como en el ejemplo 1.

10 Se produce una sedimentación de los granos más grandes en la pieza durante el vertido. Caen por gravedad hacia la parte baja del molde, dando así unos gradientes de densidad y por lo tanto unas contracciones de secado diferentes. Además de los riesgos de ruptura durante el secado, las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de la pieza varían en función de la parte estudiada.

### Ejemplo 9

15 Se prepara una mezcla constituida por:

50% en peso de polvo de la fracción granulométrica 200 - 620  $\mu\text{m}$ ,

10% en peso de polvo de la fracción granulométrica 40 - 200  $\mu\text{m}$ ,

20 30% en peso de polvo de la fracción granulométrica 1 - 40  $\mu\text{m}$ ,

10% en peso de polvo de la fracción granulométrica  $<1 \mu\text{m}$ .

25 Es necesario introducir 12% de agua, en peso, para realizar la dispersión de la mezcla. La viscosidad de la barbotina es inferior a 30 poises pero la barbotina presenta un límite de flujo muy importante que le impide fluir bajo su propio peso. Este tipo de barbotina no permite fundir unas piezas sin proceder a una fuerte vibración del molde para colocar la barbotina. Por lo tanto, esta técnica no está adaptada a la fundición de piezas de grandes dimensiones y de bajos espesores en molde de yeso.

30 Estos ejemplos permiten observar que es preferible usar una barbotina según la invención para realizar el procedimiento según la invención y obtener unas piezas de alta compacidad, cuya superficie de contacto está libre de contaminación, fáciles de desmoldar y que ofrecen buenas propiedades mecánicas. Como resulta evidente ahora, el procedimiento según la invención permite fabricar unas piezas de sílice sinterizada de grandes dimensiones, de una forma cualquiera con baja porosidad, y sustancialmente sin contracción durante el secado de la preforma. El procedimiento según la invención resulta además más sencillo que los de la técnica anterior.

35 Evidentemente, la presente invención no está limitada a los modos de realización descritos y representados a título de ejemplos ilustrativos y no limitativos.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Molde (10) de fabricación de una preforma a base de sílice destinada a ser sinterizada, previsto para recibir una barbotina a base de polvo de sílice amorfa y de un líquido, que comprende unas partes interior (14) y exterior (12) apropiadas para delimitar una pared (38) de dicha preforma, por lo menos en una zona que delimita una porción útil de dicha pared (38), siendo una sola de dichas partes interior (14) y exterior (12), denominada “parte permeable” (12), siendo permeable a dicho líquido, **caracterizado** porque en por lo menos una zona que delimita una porción útil de dicha pared, una por lo menos de dichas partes interior y exterior es deformable y presenta una rigidez intrínseca suficiente para delimitar una pared de la preforma cuando se introduce barbotina en el molde.

15 2. Molde según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha por lo menos una de dichas partes interior y exterior que es deformable y que presenta una rigidez intrínseca suficiente para delimitar una pared de la preforma cuando se introduce barbotina en el molde es una parte interior (14) denominada “parte impermeable” que no es permeable a dicho líquido, y que comprende

- 20 ■ una camisa (30) que presenta una flexibilidad suficiente para acompañar la evolución dimensional de la pieza en curso de formación en el interior del molde (10), y
- 25 ■ un soporte de camisa (31) de un material rígido, concebido para sostener la camisa (30) y evitar su hundimiento bajo el efecto de la barbotina antes de que ésta haya fraguado.

30 3. Molde según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la adhesividad de la camisa (30) es suficientemente baja para que la camisa (30) pueda ser retirada de la preforma, sin romperse, mediante una tracción que tiende a apartarla de la preforma.

35 4. Molde según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque, en dicha zona, el espacio entre dichas partes interior (14) y exterior (12) es sustancialmente constante.

40 5. Molde según la reivindicación 4, **caracterizado** porque, en dicha zona, la separación entre dichas partes interior (14) y exterior (12) es inferior a 10 cm, preferentemente inferior a 5 cm.

45 6. Molde según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicha parte permeable (12) es de un material que absorbe dicho líquido de manera similar al yeso.

50 7. Molde según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicha parte que no es permeable a dicho líquido, denominada “parte impermeable” (14) comprende una camisa (30) deformable bajo el efecto de una modificación de las dimensiones de dicha preforma durante su fabricación.

55 8. Molde según la reivindicación 7, **caracterizado** porque dicha camisa (30) está conformada de manera que pueda ser retirada o “pelada” hacia el interior de dicha preforma evitando cualquier contacto con dicha preforma.

60 9. Molde según una de las reivindicaciones 7 y 8, **caracterizado** porque dicha camisa (30) es suficientemente deformable para, durante el desmoldeo de dicha preforma, permitir un paso a forzamiento de una protuberancia de dicha preforma de una altura inferior o igual a 1,1 veces el espesor de dicha camisa (30).

65 10. Molde según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado** porque dicha camisa (30) es de un material inerte frente a dicha barbotina.

70 11. Molde según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, **caracterizado** porque dicha camisa no se adhiere a dicha preforma o se puede despegar de dicha preforma mediante la deformación de dicha camisa (30) durante el desmoldeo.

75 12. Molde según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado** porque dicha camisa (30) es de silicona o de un material alveolar.

80 13. Molde según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado** porque dicha camisa (30) comprende unos orificios (34) de inyección de aire.

85 14. Molde según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, **caracterizado** porque dicha parte impermeable (14) comprende un soporte (31) de dicha camisa (30).

90 15. Procedimiento de fabricación de una pieza de sílice sinterizada que comprende las siguientes etapas:

- 95 a) verter una barbotina a base de polvo de sílice amorfo y de un líquido, entre unas partes interior (14) y exterior (12) de un molde (10) de manera que delimita una pared (38) de dicha pieza (40),

## ES 2 313 082 T3

b) evacuar, por lo menos parcial, dicho líquido, para obtener una preforma, siendo dicho líquido evacuado a través de una sola de dichas partes interior (14) y exterior (12) de dicho molde (10), denominada “parte permeable” (12), siendo la otra parte denominada “parte impermeable” (14), en por lo menos una zona que delimita una porción útil de dicha pared (38),

c) desmoldar dicha preforma para obtener una pieza en bruto,

d) secado complementario de dicha pieza en bruto,

e) sinterizar dicha pieza en bruto,

**caracterizado** porque dicho molde (10) es según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque, previamente a la etapa e), se dispone un material de revestimiento sobre dicha pieza en bruto.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque dicho material de revestimiento es un precursor del nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, **caracterizado** porque durante la etapa b) continúa la alimentación con barbotina en dicho molde (10) con el fin de compensar la evacuación de dicho líquido.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, **caracterizado** porque durante la etapa b), se mantiene una depresión en el contenedor de la barbotina antes del vertido y/o independientemente en dicho molde con el fin de favorecer la eliminación de burbujas en dicha barbotina.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, **caracterizado** porque siendo dicho molde (10) según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, durante la etapa c) de desmoldeo, se separa de dicha preforma dicho soporte (31) y dicha camisa (30), independientemente uno de la otra.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, **caracterizado** porque dicha barbotina comprende un polvo a base de sílice amorfa mezclada con un disolvente, siguiendo la granulometría de dicho polvo la ley de Fuller-Bolomey, presentando dicho polvo un índice de compacidad inferior a 500.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque dicho polvo comprende una mezcla de por lo menos dos polvos de sílice amorfa.

23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 ó 22, **caracterizado** porque dicho polvo comprende únicamente unas partículas cuyo tamaño está comprendido entre  $0,1 \mu\text{m}$  y  $620 \mu\text{m}$ .

24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 ó 22, **caracterizado** porque dicho polvo comprende únicamente unas partículas cuyo tamaño está comprendido entre  $0,2 \mu\text{m}$  y  $200 \mu\text{m}$ .

25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, **caracterizado** porque dicha barbotina comprende más de 85% de materias secas.

26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, **caracterizado** porque dicha barbotina presenta una viscosidad comprendida entre 1 y 30 poises al inicio de la etapa a) de vertido.

27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26, **caracterizado** porque la fracción seca de dicha barbotina contiene más de 99,5% de sílice.

28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 27, **caracterizado** porque dicho polvo de sílice tiene una superficie específica comprendida entre 0,01 y  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ .

29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 28, **caracterizado** porque dicho líquido es agua.

30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 29, **caracterizado** porque comprende una etapa de vertido a presión.

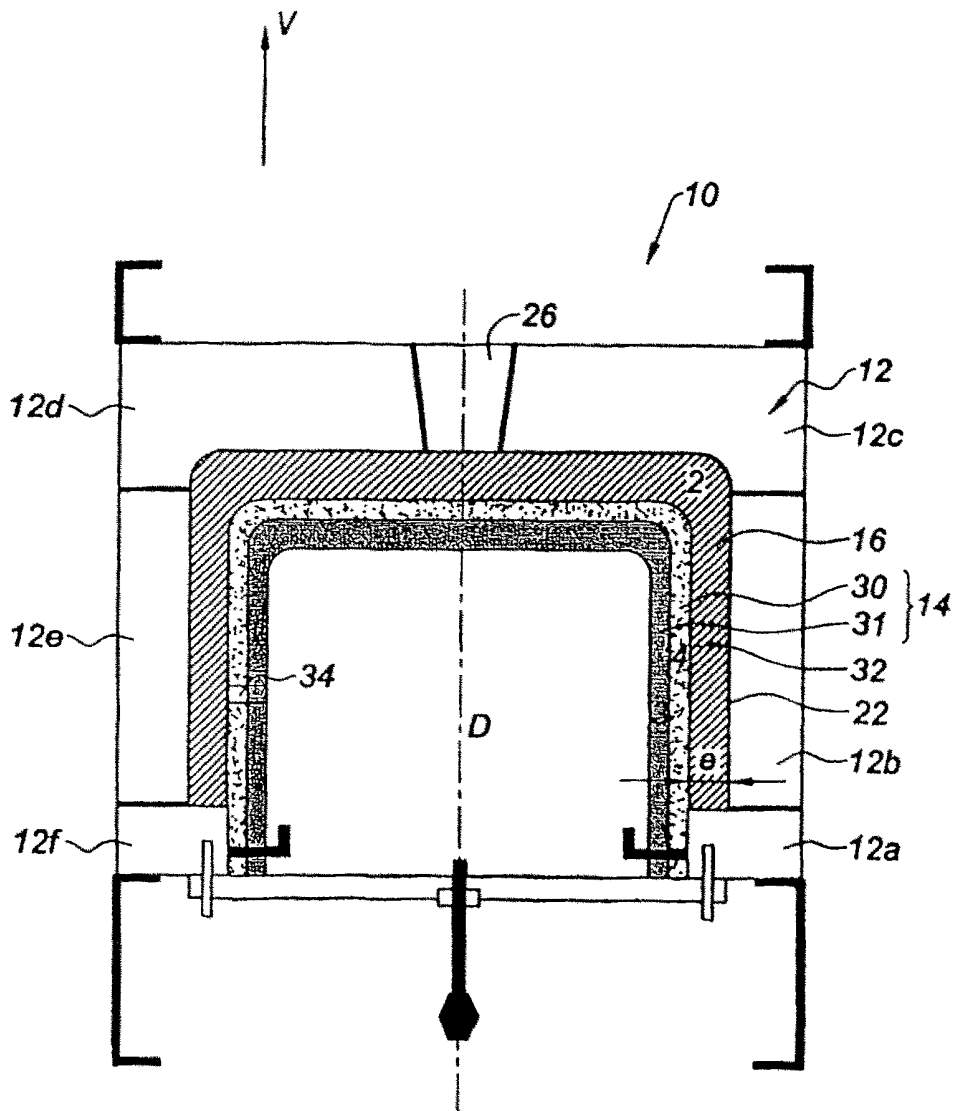


Fig. 1



Fig. 3

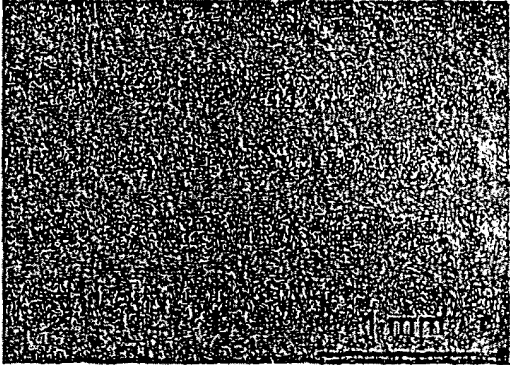


Fig. 4

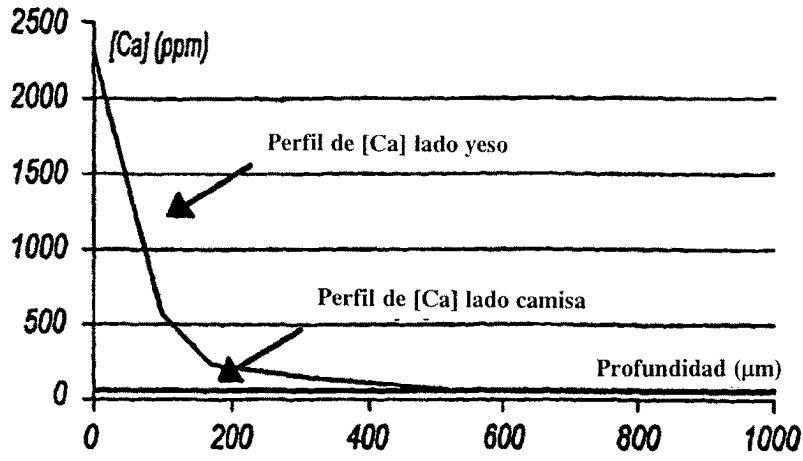


Fig. 5

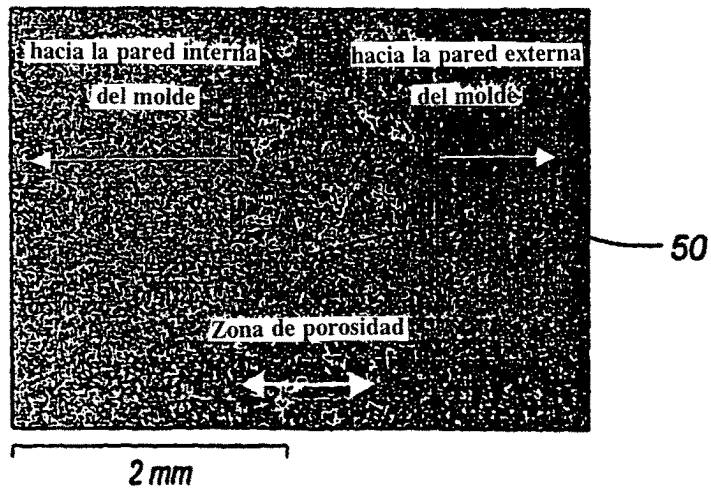


Fig. 6