



415959

P.- 54.797

B 26496

Case US 263.578

ICB (SDG)

F.e 11-6-75

| | |
|-----------|------|
| Int. Cl.: | CO1B |
|-----------|------|

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de NORTON COMPANY

entidad norteamericana

Establecida en 1 New Bond Street, Worcester, Massachusetts,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN CUERPO CONFIGURADO
DE NITRURO DE SILICIO"
(Clase Internacional CO1b)

415959



El nitruro de silicio aglutinado por reacción ha recibido una atención considerable en la bibliografía técnica durante la última década poco más o menos, a partir principalmente del trabajo de Parr, Martin y Popper en el Reino Unido junto con sus asociados, en particular los que trabajan en el Departamento de Marina Británico, en la Institución de Energía Atómica, y en otras ramas del Gobierno Británico. Una de las mejores descripciones de los primeros tiempos con relación a los procedimientos para fabricar objetos conformados de nitruro de silicio, está contenida en "Special Ceramics" obra publicada por Heywood and Co., Ltd., de Londres, en 1960, con referencia particular al artículo de Parr, Martin y May que comprende las páginas 102 a 135. Detalles adicionales de esta tecnología se describen en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.222.438, de fecha 5 de diciembre de 1965, concedida a Parr y Martin. Algunas de las restantes patentes que describen el Si_3N_4 sinterizado por reacción y sus aplicaciones, son las Patentes Británicas Núms. 895.769, 1.168.499 y 1.266.506, la Patente de los EE.UU. Núm. 2.750.268 y la Patente Francesa Núm. 2.074.920.

En las actas de la British Ceramic Society de 1967, volumen 7, páginas 81 a 98, hay un artículo firmado por Parr y May que, en la medida en que puede determinarse, describe el estado actual de la técnica referente a la fa-



415959

bricación de piezas conformadas a partir de nitruro de silicio aglutinado por reacción. Tales piezas son ofrecidas actualmente por la firma británica AME (Advanced Materials Engineering, Ltd.) utilizando, según se cree, las técnicas descritas por Parr y May en el artículo de 1967 arriba citado. La resistencia máxima a la rotura transversal descrita por Parr y May es aproximadamente 2531 kg/cm². El material ofrecido por AME posee, según se anuncia, una resistencia a la rotura transversal del orden de 2109 kg/cm². Esto parece ser representativo de otro material ofrecido por otros suministradores, tales como Degussa, Hoffman Y Carborundum Company. Ninguno de los materiales disponibles comercialmente posee, de acuerdo con la publicidad que se hace de los mismos, una resistencia a la rotura transversal mayor de 2109 kg/cm². En la técnica anterior, representada por Parr y May y los restantes técnicos británicos, se comprime polvo, de silicio a una presión relativamente alta, tal como en la compresión isostática, o en condiciones análogas, para formar una briqueta. Antes de mecanizar la briqueta para darle la forma de la pieza deseada, la técnica anterior somete la briqueta a una nitruración parcial para proporcionar una briqueta "cruda" que es lo bastante resistente para ser manipulada durante la operación de mecanizado. Después del mecanizado, el producto se calcina en una atmósfera de

415959



5 nitrógeno para convertir el silicio totalmente en nitruro
de silicio. En la Patente Británica Núm. 942.082, Parr afir-
ma que el Si_3N_4 alfa y beta mixto producido por el proce-
dimiento arriba indicado puede convertirse en gran parte
10 en $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$ continuando el calentamiento en atmósfera de ni-
trógeno a 1700°C. Como se ha mencionado anteriormente, la
máxima resistencia que se ha publicado hasta ahora es el
valor de 2531 kg/cm^2 para la resistencia a la rotura trans-
versal (mencionado por Parr y May), si bien en la mayor
15 parte de los casos de la situación de la técnica actual se
considera que aquélla es del orden de 1406 a 2109 kg/cm^2 ,
cuando se determina por el método de carga en 3 puntos.

 Evans y Davidge, de A.E.R.E. Harwell, han descri-
to (Journal of Material Sciences, 5 (1970) 314-325) estu-
15 dios de la resistencia del nitruro de silicio sinterizado
por reacción en los cuales se sometieron a nitruración bri-
quetas simples (que no habían sido mecanizadas) en diversas
condiciones. Se obtuvieron resistencias máximas con nitrura-
ción prolongada de las briquetas a temperaturas inferiores
20 al punto de fusión del silicio, 1400°C. El producto descri-
to por Evans y Davidge tenía un tamaño de partícula algo
mayor que el empleado en la presente invención y un tamaño
de poro final mayor que el de la presente invención. La re-
sistencia a la rotura por esfuerzos era del orden de 2882
25 kg/cm^2 (aunque medida con una proporción de abertura a es-

415959



pesor de sólo 4 ó 5 a 1). Esta resistencia es algo mayor que la dada por otros investigadores que han trabajado en la producción de piezas conformadas.

5 La Patente Británica 1.168.499, concedida a Taylor, describe un descubrimiento de la Birmingham Small Arms Company (BSA) que se asemeja a la presente invención por el hecho de que la briqueta de polvo de silicio de partida se sinteriza en argón. Después de la mecanización, el producto se somete a nitruración total. La patente de Taylor

10 no describe las características del polvo de silicio de partida y no menciona ciertamente el fino tamaño de partícula requerido que es esencial para conseguir los resultados de la presente invención. Parece estar claro que el polvo de silicio de Taylor no tenía, en efecto, un tamaño de partícula

15 tan fino, ya que el nitruro de silicio aglutinado por reacción ofrecido para la venta por el grupo BSA (de acuerdo con bibliografía que se cree ha sido publicada algún tiempo después de la expedición de la patente de Taylor) tiene una resistencia a la rotura transversal del orden de

20 1757 kg/cm^2 . Este valor es típico de los restantes productos de nitruro de silicio aglutinado por reacción comercialmente asequibles de otras procedencias, y es francamente inferior a los resultados conseguidos por la presente invención.

25 El nitruro de silicio pulverizado a la llama, uti-

415959



lizado para producir piezas conformadas, posee, según se
ha publicado, resistencias a la rotura por esfuerzos del
orden de 2812 kg/cm^2 . Estas piezas pulverizadas a la llama
son extremadamente difíciles de producir con cualquier es-
5 pesor de sección apreciable, debido a la densidad relati-
vamente mayor del producto de silicio de partida y a la di-
ficultad en la obtención de la nitruración completa de la
sección transversal íntegra.

10 En la presente invención, los métodos de la téc-
nica anterior se modifican en varios aspectos críticos pa-
ra obtener un producto final que posee una resistencia a la
rotura transversal mucho mayor a la temperatura ambiente
y una resistencia a la rotura transversal que continúa au-
mentando hasta 1375°C . Por lo que ha podido comprobarse,
15 el material producido de acuerdo con las técnicas de Parr-
May parece tener una resistencia máxima a una temperatura
situada alrededor de 1300°C , más allá de la cual la resis-
tencia comienza a disminuir con bastante rapidez. Evans y
Davidge informan de muy poco cambio de la resistencia con
20 la temperatura.

De acuerdo con la invención, se proporciona un
cuerpo conformado de nitruro de silicio que tiene una es-
estructura isotrópica, una densidad mayor de $2,40 \text{ g/cm}^3$, una
resistencia a la flexión superior a 2812 kg/cm^2 , teniendo
25 prácticamente la totalidad de los poros un tamaño menor

415959



de 2 micras, y con una proporción de nitruro de silicio alfa a beta superior a 2.

5 Se proporciona también un procedimiento para la producción de un cuerpo conformado de nitruro de silicio que tiene una resistencia a la rotura transversal superior a 2812 kg/cm², que comprende las etapas de comprimir polvo fino de silicio hasta alcanzar una densidad en crudo de al menos 1,40 g/cm³, estando el polvo de silicio de partida prácticamente exento de partículas que tengan un diámetro
10 tro mayor que aproximadamente 10 micras, sinterizar el polvo comprimido en una atmósfera prácticamente exenta de nitrógeno, carbono y oxígeno, y después de ello calcinar el producto en una atmósfera que contiene nitrógeno para convertir el producto en nitruro de silicio.

15 El silicio empleado como material de partida está, preferiblemente, pulverizado muy finamente, con un tamaño máximo de partícula de 10 micras y un tamaño medio de partícula del orden de 2 micras o menos. Este polvo fino de silicio se comprime isostáticamente hasta darle una densidad en crudo del orden de 1,5 gramos/cm³. Después de ello
20 se sinteriza en atmósfera de un gas inerte tal como argón. En el horno de sinterización de gas inerte se hace el vacío preferiblemente varias veces y se purga el mismo con argón para eliminar los contaminantes de la atmósfera lo
25 más completamente que sea posible. La operación de sinteri-

415959



zación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura del orden de 1100°C, dependiendo el tiempo de la masa de silicio. Esto proporciona un producto aglutinado que posee suficiente resistencia para ser mecanizado fácilmente. Este producto intermedio difiere drásticamente del producto descrito por Parr y May por el hecho de que esencialmente no está presente nada de nitruro en el producto en este momento. Esta operación de sinterización aglutina las partículas de silicio unas con otras, proporcionando así una estructura continua de silicio. Esta aglutinación del silicio se demuestra por el aumento de la resistencia de la briqueta. Asimismo, las fotomicrografías de este producto sinterizado muestran la aglutinación de los granos de silicio.

El tiempo y la temperatura requeridos para esta primera operación de sinterización están determinados por la densidad y el tamaño de la briqueta, el tamaño de partícula del silicio, y la resistencia requerida en la briqueta para la mecanización. Por ejemplo, para briquetas de densidad baja, será necesario aumentar el tiempo y/o la temperatura de sinterización para obtener suficiente aglutinación de las partículas de silicio a fin de conseguir una estructura continua y mayores densidad y resistencia en el producto final. Cuando se utiliza silicio aún más fino, pueden reducirse probablemente los tiempos y temperaturas de sinterización. Si bien la sinterización da a la briqueta

415959



suficiente resistencia para ser mecanizada, proporciona también la etapa importante de producir una estructura continua de silicio, a partir de la cual se consigue una estructura continua de nitruro de silicio.

5 Después de la mecanización, la masa de silicio se somete a la nitruración de acuerdo con procedimientos tipo.

Con el fin de que pueda comprenderse más completamente la invención, conviene hacer referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

10

EJEMPLO 1

El material de partida para el procedimiento es polvo de silicio de grano fino que tiene un tamaño de partícula máximo de aproximadamente 10 micras, con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 2 micras. Un tipo preferido de polvo de silicio es 200 XD, calidad comercial, vendido por Unión Carbide Company. El análisis químico de este polvo arrojó 0,5% de hierro, 0,4% de aluminio, y 0,1% de calcio como impurezas principales. Se efectuó una reducción ulterior del tamaño de partícula haciendo pasar el polvo de silicio a través de un pulverizador tal como el fabricado por Majac Inc., a un régimen de alimentación de 7,26 kg/hora. La distribución media de tamaños de partícula de este polvo era de 2 micras, con tamaños de partícula

1.5

20

25

415959



comprendidos dentro del intervalo que va desde 0,5 a 10 micras. Se introdujeron 9,07 kg de este polvo en un saco doble de "Visten" de cierre hermético y se comprimieron isostáticamente a 3656 kg/cm^2 para obtener un cilindro de
5 aproximadamente 15 cm de diámetro por 35 cm de altura. Este cilindro se sacó luego del saco, se introdujo en un horno de vacío en el que se efectuó el vacío tres veces, purgándose cada vez con argón, y se calcinó después a 1100°C durante 15 horas. El producto se mecanizó más tar-
10 de para darle su forma final, la cual, en este caso, era un rodete de turbina para una turbina de gas. Durante el mecanizado, se empleó una punta montada con extremidad de diamante en una máquina de duplicación pantográfica, sien-
do dirigida la herramienta por una pieza patrón a reprodu-
15 cir. El rodete de turbina mecanizado se introdujo luego en un horno de nitruración que estaba constituido por una cámara de carburo de silicio de dobles paredes, hermética a los gases, de aproximadamente $113,2 \text{ dm}^3$ de capacidad, la cual, después de ser cargada y cerrada herméticamente, se
20 introdujo en un horno eléctrico calentado por elementos de resistencia de carburo de silicio. Se llenó la cámara con nitrógeno y se purgó el horno con una corriente de 28,3 a $56,6 \text{ dm}^3$ de amoníaco por hora. Se introdujo nitrógeno en el horno por medio de una válvula de control para mantener
25 una presión total constante en el interior del horno. Se



415959

llevó la temperatura hasta 1200°C, y se mantuvo en dicho valor durante 24 horas. Después de ello, se elevó a 1450°C en incrementos de aproximadamente 100 grados, permaneciendo durante aproximadamente 24 horas en cada valor incrementado hasta un período de mantenimiento final de 15 horas a 1450°C. Se analizó una probeta de ensayo similar al rodete de turbina que se estaba fabricando, encontrándose que tenía las propiedades físicas siguientes: densidad, 2,4 g/cm³; resistencia a la rotura transversal, 3515 kg/cm²; composición aproximada, 0,4% de hierro; 0,3% de aluminio; menos de 0,1% de calcio; 70% de nitruro de silicio alfa; 25% de nitruro de silicio beta. El análisis químico se realizó por difracción de rayos X, método que indicó también la presencia de algo de carburo de silicio, aproximadamente 5%. El tamaño de poro del producto resultante era menor de 2 micras, siendo la mayoría de los poros menores de 1 micra.

EJEMPLO 2

20

En este ejemplo, se utilizó el procedimiento seguido en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron varias probetas de ensayo. En este caso, el tamaño de partícula del polvo de partida era de 1 a 40 micras, con un valor medio de aproximadamente 14 micras. Este polvo se comprimi-

25

415959



mió isostáticamente a 2812 kg/cm^2 , se sinterizó en un horno en atmósfera de argón a 110°C , se mecanizó al tamaño final y se sometió después a nitruración como se ha indicado en el Ejemplo 1 anterior, a una temperatura de 1410°C durante 15 horas. El producto final arrojó un aumento de peso de 61%, tenía una densidad de $2,51 \text{ gramos/cm}^3$ y una resistencia a la rotura transversal de 2320 kg/cm^2 .

Se preparó cierto número de muestras diferentes, generalmente de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2, empleando un amplio intervalo de densidades y tamaños de partícula. Estas muestras se detallan en la Tabla 1 a continuación, junto con los datos correspondientes a los Ejemplos 1 y 2. En los Ejemplos 3, 4 y 5, se varió la presión isostática para regular la densidad en crudo así como la densidad del producto final. El efecto de la densidad sobre la resistencia se demuestra claramente.



TABLA 1

| Muestra | Tamaño de las partículas de Silicio (micras) Máximo | Medio | Presión Isostática (Kg/cm ²) | Densidad, g/cm ³ En crudo | Final | Temp. máxima de nitración °C | Proporción α a β | Resistencia a la Rotura Transversal Final # |
|-----------|-----------------------------------------------------|-------|------------------------------------------|--------------------------------------|-------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|
| Ejemplo 1 | 10 | 2 | 3656 | 1,53 | 2,45 | 1450 \pm | 3 | 3515 kg/cm ² |
| " | 40 | 14 | 2812 | 1,55 | 2,51 | 1410 \pm | | 2520 " |
| " | 10 | 2 | 703 | 1,40 | 2,24 | 1410 \pm | 3,0 | 1758 " |
| " | 10 | 2 | 2109 | 1,45 | 2,35 | 1410 \pm | >2 | 2812 " |
| " | 10 | 2 | 2812 | 1,50 | 2,40 | 1350 \pm | >2 | 3093 " |
| " | 40 | 14 | 2812 | 1,56 | 2,51 | 1350 \pm | 7,15 | 2742 " |

415959

*Resistencia a la rotura transversal a la temperatura ambiente medida sobre probetas de ensayo de 3,18 x 3,18 mm con una abertura de 19,05 mm, y carga en 3 puntos. Las muestras estaban rectificadas en su superficie.

415959



EJEMPLO 7

Se preparó una mezcla de 100 partes en peso de silicio pasado por un tamiz de 63 micras de abertura (tamaño medio de 10 a 20 micras) y un aglutinante de parafina, disolviendo en primer lugar 12 partes en peso por 100 de carbowax 4000, que es un polipropilenglicol, en suficiente cloruro de metileno como disolvente para formar una suspensión espesa aceptablemente líquida, no siendo crítica la cantidad exacta. Se mezcló la suspensión espesa hasta que se hubo expulsado esencialmente el cloruro de metileno por vaporización, y la mezcla se extendió sobre papel y se dejó secar completamente.

Se comprimió hidráulicamente una probeta de ensayo de 15 cm por 5 cm por 6,35 mm y se introdujo luego en un saco de Visten, se cerró herméticamente, y se comprimió isostáticamente a 1406 kg/cm². La probeta se calcinó en un horno en atmósfera de nitrógeno a 250°C durante 24 horas, con un ritmo de elevación de la temperatura de 10°C por hora hasta 250°C para eliminar el carbowax. Después de ello se elevó a un ritmo de 40°C por hora hasta 1160°C a 1200°C durante 24 horas, y posteriormente a 1300-1350°C durante 24 horas a una temperatura algo superior a 1450°C durante 12 horas de permanencia.

La probeta de ensayo arrojó un aumento de peso de 43,8% en la calcinación, valor que es un 90% del teórico tomando en consideración la eliminación del carbowax por combustión. La densidad

415959



después de la calcinación era de $2,47 \text{ g/cm}^3$. Se cortó de la probeta una barra de ensayo que medía $15 \text{ cm} \times 3,18 \text{ mm} \times 3,18 \text{ mm}$, con una muela de diamante. Se midió el valor MOR a la temperatura ambiente sobre una abertura de $19,05 \text{ mm}$ con carga en 3 puntos. El valor medio era de 2446 kg/cm^2 , estando comprendido entre 2355 kg/cm^2 y 2545 kg/cm^2 . La pieza exhibía una estructura granular semejante a otras piezas de la técnica anterior de calidad satisfactoria.

10

EJEMPLO 8

Técnica Anterior -Similar a la técnica BSA

Se fabricó un lingote de 15 cm de diámetro por 30 cm , con un peso aproximado de $9,07 \text{ kg}$, a partir de silicio pasado por un tamiz de 63 micras de abertura (tamaño medio de 10 a 20 micras) por compresión isostática del polvo en un saco doble de Visten y compresión a 2812 kg/cm^2 . Se sinterizó previamente el lingote en atmósfera de argón a 1080°C y permaneció a dicha temperatura durante 15 horas. Se cortó del lingote sinterizado una rodaja de $6,35 \text{ mm}$ de espesor y se calcinó en un horno en atmósfera de nitrógeno a 1200°C durante 5 horas, elevándose la temperatura a 1330°C durante 28 horas, y luego a 1410°C durante un período de permanencia de 15 horas. La rodaja acusó un aumento de peso de $62,0\%$ para un aumento teórico de 93% . La densidad después

415950



de la calcinación era $2,60 \text{ g/cm}^3$. Se cortaron de la rodaja calcinada probetas de ensayo que medían $3,18 \times 3,18 \text{ mm}$ de sección transversal. Se midió el valor MOR a la temperatura ambiente sobre una abertura de $19,05 \text{ mm}$ con carga en 3 puntos. El valor medio para 5 roturas fué de 2151 kg/cm^2 , con una desviación tipo de 156 kg/cm^2 . El espectro de difracción de rayos X para este tipo muestra aproximadamente partes iguales de nitruro de silicio alfa y beta. Se analizó un corte transversal fracturado por medio de un microscopio electrónico de examen minucioso con 200, 1000 y 5000 aumentos. Se midió el tamaño de los poros a partir de las fotografías. En la fotografía tomada con 1000 aumentos se observó una estructura de poro gruesa. Los poros mayores tenían un tamaño de 6 a 10 micras. Los poros típicos tenían un tamaño de 3 micras aproximadamente. En el campo de la fotografía, que era aproximadamente de $100 \times 100 \text{ micras}$, pudieron observarse aproximadamente 50 de estos poros típicos. La fotografía se tomó con una inclinación de 45° . Se compararon los aspectos de las fotografías efectuadas con el microscopio electrónico de examen minucioso (SEM) de secciones de fractura y pulimentadas de muestras representativas de la técnica anterior y de la presente invención, con aumentos de 200 a 1000. De estas comparaciones se deduce que la técnica anterior se puede caracterizar como una técnica que exhibirá un número sustancial de poros mayores de 15 micras, mientras



que el producto de la presente invención está prácticamente exento de poros mayores de 15 micras.

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

5

De los datos anteriores incluidos en la Tabla 1 se deduce evidentemente que los productos de los Ejemplos 1 y 5 presentan una ventaja sustancial sobre la técnica anterior. El ejemplo 4 está más próximo al estado de la técnica y no representa una realización preferida de la invención. Los ejemplos 2, 3 y 6, caen fuera del alcance de la invención.

10

Si bien no se ha demostrado exactamente por qué la presente invención conduce a un aumento tan grande en la resistencia, parece que existen varias explicaciones lógicas de este resultado. En primer lugar, se emplea un polvo fino de tamaño de partícula más o menos uniforme. Este polvo proporciona una estructura que, por sinterización, da una masa aglutinada coherente de silicio que tiene un tamaño de poro relativamente uniforme que se extiende por todo el cuerpo. Una vez que el producto se ha sinterizado térmicamente, se mantiene unido por enlaces silicio-silicio entre las diversas partículas pequeñas de silicio. Esto se halla en acusado contraste con la mayoría de los productos de la técnica anterior, en los cuales la estructura que ha de mecanizarse y

15

20

25

415959



convertirse finalmente en nitruro de silicio comprende un producto que se mantiene unido en gran parte por enlaces de nitruro de silicio.

5 Está claro que el producto de la invención posee poros extremadamente finos y uniformemente dispersados, cristales submicroscópicos, y estructura uniforme. El examen microscópico del producto de la invención revela diferencias tanto en luz reflejada como en luz de polarización cruzada. La luz reflejada muestra que el producto de la invención
10 tiene una distribución uniforme de los poros, un número menor de poros grandes, y un menor tamaño medio de poro. La luz de polarización cruzada revela un espectro de encaje claro y oscuro homogéneo con una estructura alveolar fina. El producto de la técnica anterior presenta una estructura alveo-
15 lar variable.

 El examen de muestras del producto atacadas y no atacadas químicamente revela pocos granos identificables incluso con 10.000 aumentos en el producto de la invención. Los pocos granos observados tienen un tamaño de aproximada-
20 mente 3 micras. En contraste, se observa más estructura de granos en el producto de la técnica anterior, y éste está dispersado de modo no homogéneo.

 El tamaño fino de poro, la uniformidad de estructura, y la uniformidad de densidad del producto lo diferencian de la técnica anterior. Por el hecho de ser uniforme y
25

415959



por no poseer en absoluto poros grandes que actúen como grietas, su resistencia es alta.

5 Como se ha mostrado en el Ejemplo 1, el procedimiento ha de ser tal que consiga un producto uniforme de poros pequeños. Así, pues el tamaño de partícula del silicio es extremadamente fino; las partículas de silicio no deben estar aglomeradas en flóculos antes de la compresión; no se utilizan en absoluto aglutinantes orgánicos que pudieran crear defectos de homogeneidad o poros al ser eliminados por
10 combustión; y el producto se compacta a una presión muy alta para garantizar una densidad máxima en crudo, un tamaño mínimo de poro, y una estructura uniforme.

Se cree también que el tamaño de partícula pequeño y uniforme del material empleado en la presente invención
15 proporciona una conversión mucho más uniforme del silicio en nitruro de silicio en todas y cada una de las partículas a una temperatura relativamente baja. Se cree que esto da como resultado menores tensiones internas en el cuerpo y proporciona un producto que tiene propiedades físicas más uniformes.
20 Existe una breve referencia en la técnica anterior ("Special Ceramics", obra publicada por Heywood & Co. 1960, editada por P. Popper, particularmente en la página 132) al hecho de que con muestras de polvo de silicio calentadas en primer lugar en el vacío y luego en atmósfera de nitrógeno,
25 no se encontró nitruración alguna importante. Aparentemente,

415959



en las condiciones empleadas por Popper y sus asociados, la sinterización a vacío, era tal que reunía las partículas de silicio mucho mayores utilizadas por aquél en aglomerados tan grandes que la operación de nitruración subsiguiente era inefectiva para convertir una porción sustancial del producto en nitruro. Esto era debido probablemente a la gran disminución de la superficie externa conseguida por Popper y sus asociados. En la presente invención, en cambio (aun cuando se cree que puede utilizarse sinterización a vacío o en cualquier otra atmósfera inerte, no reactiva), el polvo de silicio de partida es de un tamaño de partícula tan fino que, aunque puede producirse una cierta disminución en la superficie externa efectiva como resultado de la sinterización en una atmósfera no reactiva, la superficie externa remanente es todavía adecuada para proporcionar una nitruración completa. De acuerdo con ello, la superficie máxima de corte transversal en cualesquiera porciones de la estructura de silicio entrelazada es lo bastante pequeña (del orden de apenas unas cuantas micras) para que el nitrógeno se pueda difundir por completo a través de la estructura de silicio para convertir esencialmente la totalidad del mismo en nitruro de silicio. En la presente invención, las partículas de silicio sinterizadas tienen una estructura más continua, por lo que la nitruración tiene lugar en el interior de la estructura,

415959



permitiendo que la estructura final de nitruro de silicio sea más continua.

5 Ensayos de la resistencia de las briquetas de silicio antes y después de la sinterización en atmósfera de argón muestran un orden de magnitud de aumento en la resistencia debido a la sinterización, lo que indica la existencia de los fuertes enlaces silicio-silicio. Esto proporciona el esqueleto continuo de silicio que se convierte posteriormente in situ en nitruro de silicio. El aumento medio de resistencia a la rotura transversal para el producto del Ejemplo 1 sinterizado en atmósfera de argón arrojó una resistencia de 10,4 kg/cm² antes de la sinterización y 114,8 kg/cm² después de la sinterización. Un aumento similar desde 6,8 kg/cm² a 80,7 kg/cm² se encontró en el caso de la briketa del Ejemplo 6.

10 De los ejemplos anteriores se deduce que el producto de la presente invención posee una alta proporción de nitruro de silicio alfa a beta en el producto final. Se cree que esto es debido al hecho de que la nitruración tiene lugar a una temperatura relativamente baja y puede llegar a ser completa a esta baja temperatura. Esto es resultado del recorrido de difusión más bien corto en el interior del silicio sólido que ha de someterse a la nitruración, debido al pequeño tamaño de partícula empleado en la briketa inicial.

415959



En los ejemplos anteriores, debe observarse que existe una concentración apreciable de las impurezas de hierro, aluminio y calcio. Si bien no se conoce por completo la función exacta de estas impurezas, se ha demostrado que se obtiene un rendimiento inferior cuando se utiliza silicio ultrapuro como materia prima. Se cree que la acción de sinterización se ve favorecida por estas impurezas, aun cuando se cree también que no se produce unión vítrea alguna en la sinterización de silicio con silicio. Las impurezas metálicas actúan probablemente proporcionando un eutéctico de tal modo que la sinterización tiene lugar a una temperatura más baja que la que podría corresponder normalmente. Como la totalidad del polvo de silicio tendrá algo de película de óxido en su superficie, puede ser que estas impurezas contribuyan a romper la película de óxido durante la operación de sinterización a fin de proporcionar los enlaces silicio-silicio.

En el ejemplo específico arriba mencionado, se utiliza en el horno una mezcla de nitrógeno y amoníaco. Esto parece ser preferido, aun cuando es un procedimiento normal.

Si bien se menciona el argón como la atmósfera preferida para sinterizar la briqueta de silicio cruda antes de la mecanización, se pueden emplear otras atmósferas gaseosas, tales como helio, los restantes gases nobles,

415959



hidrógeno y otros gases que no reaccionen con el silicio a temperaturas del orden de 1100°C. Los gases que contienen nitrógeno, oxígeno o carbono, por regla general no son adecuados para este fin.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 16 de Junio de 1972 con el nº 263.578, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para formar un cuerpo configurado de nitruro de silicio que tiene una resistencia a la rotura transversal superior a 2812 kg/cm², caracterizado por las etapas de comprimir polvo fino de silicio hasta alcanzar una densidad en crudo de al menos 1,40 gramos/cm³, estando el polvo de silicio de partida esencialmente exento de partículas que tengan un diámetro mayor que

25

16-8-73

-23-

415959



5 aproximadamente 10 micras, sinterizar el polvo comprimido en una atmósfera esencialmente exenta de nitrógeno, carbono y oxígeno, y calcinar después de ello el producto en una atmósfera que contiene nitrógeno para convertir el produc-
to en nitruro de silicio.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, caracterizado por el hecho de que el polvo de
partida contiene al menos 1% de impurezas totales seleccio-
nadas del grupo constituido por hierro, aluminio y calcio.

10 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho
de que el polvo de silicio de partida tiene un diámetro
medio del orden de 2 micras y el polvo comprimido se sin-
teriza a una temperatura de 1100°C.

15 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho
de que el producto sinterizado se mecaniza para darle su
forma final antes de la calcinación en atmósfera de nitró-
geno.

20 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho
de que la sinterización se continúa hasta que el producto
sinterizado tiene una resistencia a la rotura transversal
superior a 70,3 kg/cm².

25 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera

415959



de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que la sinterización se continúa hasta que la masa de partículas de silicio está aglutinada de un modo sustancialmente completo en una masa porosa uniforme.

5 7ª.- Un procedimiento para formar un cuerpo configurado de nitruro de silicio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.