



ES	11	NÚMERO	A1
	21	448.582	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		4.6.76.	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
584.226	5 de junio de 1.975	Norteamérica
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para la producción de un cuerpo cerámico sinterizado.		
71 SOLICITANTE (8)		
THE CARBORUNDUM COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1625 Buffalo Avenue, Niagara Falls, New York, EE.UU. de A.		
72 INVENTOR (8)		
John Allen Coppola , Laurence Niles Hailey, Carl Hewes McMurtry		
73 TITULAR (8)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Las propiedades químicas y físicas del carburo de silicio hacen que sea un material excelente para aplicaciones estructurales a elevada temperatura. Estas propiedades incluyen buena resistencia a la oxidación y buen comportamiento de corrosión, buenos coeficientes de transferencia térmica, bajo coeficiente de expansión, elevada resistencia al choque térmico y elevada resistencia a temperatura elevada. En particular, es deseable producir cuerpos de carburo de silicio que tengan alta densidad y que sean adecuados para utilizarse como material de ingeniería, tal como, por ejemplo, en aplicaciones para turbinas de gas de elevada temperatura. El carburo de silicio es un material preferido para tales aplicaciones, a causa de que puede soportar una mayor diferencial de temperatura que los materiales convencionales y, por lo tanto, pueden conducir a una superior eficacia en la transformación de energía.

Hasta el presente, los métodos de producción de cuerpos de carburo de silicio de alta densidad han incluido el aglomerado por reacción (conocido también como sinterizado por reacción), deposición química de vapor y prensado en caliente. El sinterizado por reacción comprende el empleo de impregnantes de silicio para enriquecer la densidad del carburo de silicio y resulta útil para muchas aplicaciones, pero es indeseable cuando la exudación del silicio en exceso del cuerpo de carburo de silicio fuera perjudicial. La deposición de carburo de silicio es impracticable para la producción de formas complejas y el prensado en caliente (la producción de cuerpos de carburo de silicio de alta densidad por aplicación simultánea de calor y presión) es impracticable para ciertas formas, ya que la presión requerida durante la operación de

prensado en caliente deforma al cuerpo de carburo de silicio y requiere que solamente por este método puedan producirse formas relativamente simples.

5 Por consiguiente, un objeto de esta invención es producir un cuerpo cerámico sinterizado que tiene una elevada proporción de carburo de silicio y una alta densidad (superior al 75 % de la teórica).

10 Otro objeto de esta invención consiste en producir dicho cuerpo que no requiere el empleo de trabajos costosos y duros para obtener carburo de silicio "beta" (cúbico) finamente dividido, que hasta el presente ha sido considerado como una materia prima altamente preferida para dicho cuerpo cerámico, debido a las dificultades previamente encontradas en la obtención de sinterizados de mezclas que contienen material de carburo de silicio "alfa" (no cúbico).

15 Otros objetos subsidiarios de esta invención consisten en la provisión de una materia prima y un procedimiento para la producción de dicho cuerpo cerámico sinterizado que contiene una elevada proporción de carburo de silicio y exhibe alta densidad.

20 De acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, se proporciona un cuerpo cerámico sinterizado que consiste esencialmente en 91 a 99,35 % en peso aproximadamente de carburo de silicio, 0,5 a 5 % aproximadamente de material orgánico carbonizado, 0,15 a 3 % aproximadamente de boro y hasta 1 % aproximadamente de carbono adicional, y que tiene una densidad de al menos  $2,40 \text{ g/cm}^3$  aproximadamente.

25 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una materia prima para producir un cuerpo cerámico sinterizado, que comprende de 91 a 93,35 partes en peso

30

aproximadamente de carburo de silicio que tiene un área superficial de 1 a 100 m<sup>2</sup>/gramo aproximadamente; de 0,67 a 20 partes en peso aproximadamente de un material orgánico carbonizable, soluble en disolventes orgánicos, que tiene un rendimiento de carbón animal de 25 a 75 % en peso aproximadamente; de 0,15 a 5 partes en peso aproximadamente de un agente de boro que contiene de 0,15 a 3 partes en peso aproximadamente de boro; y de 5 a 15 partes en peso aproximadamente de un aglutinante temporal.

Según otro aspecto de esta invención, se proporciona un procedimiento para producir un cuerpo cerámico sinterizado, que comprende las etapas de mezclar entre sí los ingredientes de la materia prima anteriormente descrita. Añadir a la materia prima de 25 a 100 % en peso aproximadamente de la materia prima de un disolvente orgánico en el cual es soluble el material orgánico carbonizable, soluble en disolventes orgánicos; agitar la materia prima y disolvente orgánico de tal modo que se disperse el material orgánico carbonizable, soluble en disolventes orgánicos, alrededor del carburo de silicio de la materia prima; secar la mezcla agitada de tal modo que se evapore el disolvente orgánico de la mezcla; conformar la mezcla seca de tal modo que se produzca un cuerpo conformado que tenga una densidad de al menos 1,60 g/cm<sup>3</sup> aproximadamente; curar el aglutinante temporal dentro del cuerpo conformado; y fogear el cuerpo conformado durante un tiempo tal, una temperatura tal y un ambiente tal, que se produzca una densidad de al menos 2,40 g/cm<sup>3</sup> aproximadamente.

La única figura del dibujo adjunto es un diagrama de flujos que muestra la mezcla de cuatro materias primas para formar un lote de partida o de materia prima; la adición de

disolvente y la ulterior etapa de procesado para dispersar la fuente de carbono alrededor del carburo de silicio de la materia prima; y las ulteriores etapas de procesado para producir el cuerpo cerámico sinterizado de esta invención.

5                   La densidad teórica del carburo de silicio es de 3,21 g/cm<sup>3</sup>. La densidad mínima preferida de aproximadamente 2,40 g/cm<sup>3</sup> para los cuerpos cerámicos sinterizados según esta invención corresponde, por lo tanto, a un 75 % aproximadamente de la densidad teórica, un factor de densidad que con anterioridad ha sido difícil si no imposible de obtener sin el empleo de polvos de carburo de silicio "beta". Sin embargo, los polvos beta son más difíciles de obtener y son más caros que las formas cristalinas alfa (no cúbicas) más comunes o la forma amorfa (no cristalina). Se ha encontrado que el proceso de esta invención es esencialmente inmune a los cambios de cristalinidad del polvo de carburo de silicio empleado como material de partida, al contrario que los diversos procedimientos de sinterización sin presión y de prensado en caliente de la técnica anterior. Realmente, y según esta invención, los cuerpos cerámicos sinterizados en donde el carburo de silicio está constituido esencialmente de carburo de silicio alfa, no cúbico, y que tienen densidades superiores a 2,90 g/cc aproximadamente (correspondiente a un 90 % de la densidad teórica del carburo de silicio) se obtienen de un modo fácil. Sin embargo, no es necesario que el carburo de silicio consista esencialmente en carburo de silicio alfa, no cúbico, si bien se prefiere. En realidad, ha sido posible, según esta invención, producir cuerpos cerámicos sinterizados en los cuales el carburo de silicio es predominantemente carburo de silicio alfa (más del 50 %), no cúbico. De hecho, se ha encontrado que

10

15

20

25

30

5 en la presente invención son útiles varias mezclas de material cristalino alfa y beta, conteniendo al menos 5 % de carburo de silicio alfa, no cúbico. Igualmente, se pueden usar varias cantidades de carburo de silicio amorfo no cristalino en polvo. El proceso de esta invención no produce ninguna cantidad sustancial de transformación de fases, de modo que el habitat cristalino del carburo de silicio en el material de partida se encontrará esencialmente en las mismas proporciones que el habitat cristalino del cuerpo cerámico sinterizado acabado.

10 Como antes se ha dicho, la densidad mínima preferida para los cuerpos cerámicos sinterizados según esta invención, es de aproximadamente  $2,40 \text{ g/cm}^3$  (75 % de la teórica). Dichos cuerpos se pueden utilizar "como tales" para ciertas aplicaciones, o pueden ser maquinados a la densidad más manejable de  $2,40$  o alrededor de la misma y someterse a continuación a un fogueado para producir una ulterior densificación de los cuerpos cerámicos sinterizados. Para emplearse como paletas de turbina y en otras muchas aplicaciones a elevada temperatura, es preferible que la densidad sea de al menos  $3,05 \text{ g/cm}^3$  aproximadamente (95 % de la teórica). Dicha densidad es fácilmente obtenible según esta invención.

25 La composición preferida del cuerpo cerámico sinterizado según esta invención consiste esencialmente en 91 a 99,35 % en peso aproximadamente de carburo de silicio, 0,5 a 5 % aproximadamente de material orgánico carbonizado, 0,15 a 3 % aproximadamente de boro y hasta 1 % aproximadamente de carbono adicional. Todos los porcentajes se ofrecen aquí en peso, a menos que se especifique lo contrario. Dentro de esta amplia composición, es preferible que el cuerpo cerámico sin-

30

5 terizado contenga de 0,5 a 4 % aproximadamente de material  
orgánico carbonizado, de 0,18 a 0,36 % aproximadamente de  
boro, de 0,05 a 0,10 % aproximadamente de carbono adicional,  
siendo el resto de la composición carburo de silicio. En par-  
ticular, es preferible que el cuerpo cerámico sinterizado con-  
tenga aproximadamente 2 % de material orgánico carbonizado,  
aproximadamente 0,36 % de boro y aproximadamente 0,1 % de car-  
bono adicional. Esta es la composición que resulta de la  
puesta en práctica del proceso de la presente invención de  
10 acuerdo con el mejor modo ahora contemplado. Dentro de la  
amplia gama de ingredientes especificados, la densidad obtenida  
parece tener una correlación relativamente pequeña con los  
ingredientes, sino que más bien es una función de las  
condiciones de fogueado, particularmente de la temperatura y  
15 tiempo de fogueado.

El cuerpo cerámico sinterizado deberá contener  
de 0,15 a 3 % aproximadamente de boro. Especificando de este  
modo el contenido en boro, no se intenta limitar la forma en  
la cual el boro puede estar presente (es decir, si se trata  
20 de boro elemental o combinado en compuestos de boro, tales  
como carburo de boro). De hecho, se cree que en la mayoría de  
los casos el boro estará presente como material de carburo  
de boro en el cuerpo cerámico sinterizado acabado. El término  
"carbono adicional" especificado de forma amplia como presen-  
te en una cantidad de hasta 1 % aproximadamente, es de este  
25 modo un ingrediente opcional del cuerpo cerámico sinterizado  
acabado, ya que la cantidad de dicho carbono adicional (es  
decir, carbono distinto al del carburo de silicio o al que  
está presente como material orgánico carbonizado) dependerá  
30 del carbono asociado con el boro que está presente en la

mezcla de materia prima a partir de la cual se produce el cuerpo cerámico sinterizado.

5 La cantidad de carbono que está presente como material orgánico carbonizado dependerá de la cantidad de dicho material orgánico que se añada a la materia prima y del rendimiento en carbón animal (contenido en carbono) del material orgánico.

10 La materia prima para la producción del cuerpo cerámico sinterizado según esta invención, comprende de 91 a 99,35 partes en peso aproximadamente de carburo de silicio que tiene un área superficial de 1 a 100 m<sup>2</sup>/gramo aproximadamente. Dichos polvos de carburo de silicio tienen normalmente un tamaño de partícula inferior a 20 micras, más particularmente inferior a 10 micras; y en particular se prefieren  
15 generalmente los tamaños de partícula sub-micrométricos. Sin embargo, es difícil obtener una distribución exacta del tamaño de partícula para polvos de carburo de silicio que tienen un tamaño mucho menor de una micra y el área superficial de la partícula de carburo de silicio constituye la consideración  
20 más relevante a la hora de determinar un material adecuado. En consecuencia, las partículas preferidas de carburo de silicio para utilizarse en el proceso de esta invención, para producir los cuerpos cerámicos sinterizados, vienen especificadas por tener un área superficial de 1 a 100 m<sup>2</sup>/gramo aproximadamente. Dentro de esta gama, es más preferible que el  
25 área superficial de las partículas de carburo de silicio oscile entre 5 y 50 m<sup>2</sup>/gramo aproximadamente; y dentro de esta gama, se ha encontrado que las áreas superficiales entre 7 y 15 m<sup>2</sup>/gramo aproximadamente pueden obtenerse más fácilmente  
30 y resultan de gran utilidad para la producción de los cuerpos

cerámicos sinterizados de esta invención.

5 El material de partida de carburo de silicio puede obtenerse a partir de diversas fuentes. El material reaccionado en fase vapor se produce en un fino tamaño de partícula y se puede utilizar si así se desea. El material mayor puede molturarse con bolas hasta que se obtengan cantidades suficientes de carburo de silicio fino y el tamaño adecuado de carburo de silicio puede seleccionarse a partir del producto molturado con bolas por medios convencionales, tal como sedimentación con agua.

10

El habitat cristalino del material de partida de carburo de silicio en la materia prima no es esencialmente crítico. El carburo de silicio alfa, no cúbico, es más fácilmente disponible que el carburo de silicio beta y, por lo tanto, el material de partida preferido contiene carburo de silicio que consiste esencialmente en carburo de silicio cristalino, alfa, no cúbico. Sin embargo, resulta muy aceptable utilizar carburo de silicio que ha sido preparado mediante un proceso que produce mezclas de carburo de silicio alfa y beta, siendo el siguiente material de partida más preferido el carburo de silicio que predominantemente es carburo de silicio cristalino alfa, no cúbico. Igualmente, se ha encontrado operable el empleo de material primas en donde el carburo de silicio comprende al menos 5 % de carburo de silicio cristalino, alfa, no cúbico, pudiéndose emplear también carburo de silicio amorfo. Incluso, es posible utilizar un material de partida de carburo de silicio beta, de alta pureza, pero dicho material no se prefiere a causa del elevado gasto producido en la obtención de polvos de carburo de silicio beta de alta pureza.

15

20

25

30

En cualquier caso, es preferible que el material de carburo de silicio sea tratado con ácido (tal como ácido fluorhídrico y/o nítrico, particularmente mezclas de ambos) para separar materiales extraños que pueden interferir con la operación de sinterizado.

Una de las características más importantes de la materia prima de la presente invención es el material orgánico carbonizable, soluble en disolventes orgánicos. Se ha encontrado deseable que este material sea orgánico y soluble en disolventes orgánicos con el fin de que pueda dispersarse fácilmente alrededor de las partículas de carburo de silicio de la materia prima, al objeto de proporcionar una disponibilidad íntima de material orgánico carbonizado tras el fogueado del cuerpo conformado producido a partir de la materia prima. Se ha encontrado deseable que el cuerpo cerámico sinterizado contenga de 0,5 a 5 % aproximadamente de material orgánico carbonizado, con el resultado de que si el material orgánico carbonizable, soluble en disolventes orgánicos, tiene un rendimiento en carbón animal de 25 a 75 % en peso aproximadamente, como se prefiere, estará presente de 0,67 a 20 partes en peso aproximadamente de material orgánico carbonizable, soluble en disolventes orgánicos, en la materia prima. Dentro de la gama de 25 a 75 % en peso aproximadamente de rendimiento en carbón animal, es preferible que el material orgánico tenga de 33 a 50 % en peso aproximadamente, más particularmente de 40 a 45 % en peso aproximadamente, de rendimiento en carbón animal. Si el rendimiento en carbón animal está comprendido entre 33 y 50 % en peso aproximadamente, la cantidad de material orgánico carbonizable, soluble en disolvente orgánico, oscilará entre 1 y 12 % en peso apro-

ximadamente para producir la cantidad preferida de material orgánico carbonizado de 0,5 a 4 % en peso aproximadamente en el cuerpo cerámico sinterizado acabado. La cantidad más preferida de material orgánico carbonizado en el cuerpo cerámico sinterizado se cree que es de un 2 % aproximadamente en peso, de modo que la materia prima óptima deberá contener aproximadamente 5 % en peso de un material orgánico, soluble en disolventes orgánicos, que tenga un rendimiento en carbón animal comprendido entre 40 y 45 % en peso aproximadamente. Los materiales orgánicos carbonizables, solubles en disolventes orgánicos, particularmente preferidos, son resinas fenólicas y alquitrán de carbón, que tienen rendimientos en carbón animal de 40 a 42 % aproximadamente y del orden de 60 %, respectivamente. Entre la resina fenólica y el alquitrán de carbón, es más preferible emplear la resina fenólica y se ha encontrado en particular que una resina fenólica de resol de la etapa B es particularmente útil en esta invención.

El boro se puede añadir a la materia prima como boro elemental o como carburo de boro. El carburo de boro es esencialmente un material no estequiométrico y se han considerado diversos materiales de carburo de boro que contienen una relación molar de boro a carburo entre 8:1 y 2:1. En general, es preferible usar carburo de boro como fuente de boro y en particular el carburo de boro denominado "carburo de boro reaccionado en estado sólido" con una relación molar de boro a carbono de 3,5:1 a 4,1:1. Dicho carburo de boro se puede producir según el proceso de la Patente USA No. 3.379.647, P.A. Smudski. El proceso de la citada patente de Smudski produce carburos de boro que tienen dicha relación molar, la cual se prefiere a cauda de que con la relación superior de boro a

5 carbono, el carburo de boro o bien absorbe carbono o bien  
proporciona boro a las especies químicas circundantes, lo  
cual es deseable en el presente caso ya que promueve la den-  
sificación deseada durante la etapa de fogueado del proceso  
de esta invención. Los materiales de carburo de boro que tie-  
nen relaciones superiores de boro a carburo son incluso más  
químicamente activos que el material que tiene una relación  
de 4,1:1 a 3,5:1 aproximadamente, pero tales materiales son  
relativamente menos disponibles y más costosos y, por lo  
tanto, no son preferibles por esta razón.

10 La cantidad de fuente de boro a añadir a la mate-  
ria prima depende del contenido en boro de la fuente de boro  
y de la cantidad de boro presente en el cuerpo cerámico sin-  
terizado final. El cuerpo cerámico sinterizado deberá conte-  
ner de 0,15 a 3 % aproximadamente de boro y en particular  
15 está presente de 0,18 a 0,36 % de boro en los cuerpos densi-  
ficados con mayor éxito producidos según esta invención.  
La cantidad de 0,36 % es el contenido en boro óptimo del  
cuerpo cerámico sinterizado. La cantidad de fuente de boro  
deberá elegirse de este modo en consecuencia. Por lo tanto,  
20 si la fuente de boro es boro elemental, éste deberá estar pre-  
sente en la materia prima en una cantidad de 0,18 a 0,36 par-  
tes en peso aproximadamente, para producir un cuerpo cerámico  
sinterizado que tenga de 0,18 a 0,36 % en peso aproximadamen-  
te de boro. Para el carburo de boro reaccionado en estado só-  
lido, preferido, con una relación molar de boro a carbono en-  
tre 3,5:1 y 4,1:1 aproximadamente, el carburo de boro deberá  
estar presente en una cantidad de 0,23 a 0,46 partes en peso  
aproximadamente, para producir dicha cantidad de boro en el  
30 cuerpo cerámico sinterizado acabado.

En cualquier caso, la fuente de boro puede ser cristalina o no cristalina y con preferencia será particulada y de un tamaño inferior a 30 micras. Dentro de esta limitación, es preferible que la fuente de boro sea de un tamaño comprendido entre 0,1 y 10 micras aproximadamente.

5

El aglutinante temporal es con preferencia alcohol polivinílico que tiene asociado, con el mismo, de 5 a 15 partes en peso aproximadamente de agua, por parte de alcohol polivinílico, como vehículo del aglutinante temporal. En particular, es preferible usar 10 partes en peso de alcohol polivinílico más unas 90 partes en peso de agua como vehículo del aglutinante temporal. Además del alcohol polivinílico, sin embargo, pueden usarse otros aglutinantes temporales, tal como alquitrán de carbón, material graso de cadena larga (por ejemplo cera "CARBOWAX" estearatos metálicos tales como estearatos de aluminio y estearatos de zinc, azúcares, almidones, alginatos y polimetilfenileno. Muchos de estos materiales son naturalmente capaces de funcionar como material orgánico carbonizable, soluble en disolvente orgánico, que se añade en cantidad suficiente para producir la cantidad adecuada de material orgánico carbonizado en el cuerpo cerámico sinterizado acabado. De este modo, un solo material puede realizar dos funciones en la materia prima.

10

15

20

El proceso para producir el cuerpo cerámico sinterizado según esta invención, comienza preferiblemente con la mezcla conjunta de los ingredientes de la materia prima, especialmente de 91 a 99,35 partes en peso aproximadamente de carburo de silicio; de 0,67 a 20 partes en peso aproximadamente del material orgánico carbonizable; de 0,15 a 5 % en peso aproximadamente de la fuente de boro; y de 5 a 15 partes en

25

30

peso aproximadamente de aglutinante temporal. Si el aglutinante temporal es alcohol polivinílico incluyendo una cantidad de agua como vehículo del aglutinante temporal, esta primera etapa de mezclado incluye preferiblemente la agitación de los

5 materiales en polvo (carburo de silicio, material orgánico y fuente de boro) conjuntamente con el aglutinante temporal y vehículo del aglutinante temporal, antes de añadir un disolvente orgánico en el cual es soluble el material orgánico.

10 En cualquier caso, y después de añadirse el disolvente orgánico, la materia prima y disolvente orgánico deberán agitarse de tal modo que se disperse el material orgánico carbonizable, soluble en disolvente orgánico, alrededor del carburo de silicio de la materia prima, adecuadamente durante al menos unos 5 minutos y con preferencia durante unos 15 minutos.

15 Después de haberse agitado la materia prima y el disolvente orgánico para dispersar el material orgánico alrededor del carburo de silicio, la mezcla agitada se seca por cualquier técnica adecuada, tal como paso de una cantidad de gas de secado cerca de la mezcla agitada o por secado por aspersión de la mezcla. Después de esta etapa de secado, la mezcla seca se conforma de tal modo que se produzca un cuerpo conformado que tenga preferiblemente una densidad de al menos  $1,60 \text{ g/cm}^3$  aproximadamente. Este conformado se puede ejecutar por diversas técnicas que de hecho son conocidas, por ejemplo mediante

20 extrusión, moldeo por inyección, moldeo por transferencia, colada, prensado en frío, prensado isoestático o por compresión. Si se utiliza la compresión, las presiones preferidas están comprendidas entre  $280$  y  $7.000 \text{ kg/cm}^2$  aproximadamente, más particularmente entre  $1.120$  y  $1.400 \text{ kg/cm}^2$  aproximadamente.

25 Si el aglutinante temporal es alcohol polivinílico, la siguiente

30

te etapa de curado del aglutinante temporal puede ejecutarse preferiblemente calentando el cuerpo conformado a una temperatura entre 90 y 100°C aproximadamente durante un tiempo de 1 a 2 horas aproximadamente. A continuación, el cuerpo conformado se foguea para llevar a cabo la densificación necesaria para producir el cuerpo cerámico sinterizado de la invención. El fogueado tiene lugar durante 20 a 60 minutos aproximadamente a temperaturas de 1.900 a 2.500°C aproximadamente. Las temperaturas inferiores son en general inoperables y las temperaturas superiores pueden causar la sublimación del material de carburo de silicio. La etapa de fogueado puede realizarse en cualquier horno tubular convencional en donde el cuerpo contenido se pasa a través de la zona caliente del horno tubular durante un tiempo de residencia a la temperatura deseada y durante el tiempo adecuado. Los detalles de tales hornos tubulares se conocen por la técnica anterior y se describen, por ejemplo, en la patente USA No. 3.689.220 de P.A. Smudski. La etapa de fogueado lleva a cabo un "sinterizado sin presión", denominado aquí para simplificar simplemente como "sinterizado". Por el término "sinterizado" o "sinterizado sin presión" se quiere dar a entender que no se aplica presión mecánica alguna al objeto a foguear o sinterizar para realizar la reacción. En su lugar, el objeto a sinterizar es revestido, normalmente en un recipiente inerte tal como un crisol de grafito, por hasta una atmósfera de presión aproximadamente de un gas inerte, un gas reductor, un vacío o nitrógeno. Gases reductores incluyen hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono; gases inertes incluyen argon, helio y neon. Los gases en los cuales la operación de sinterizado puede realizarse incluyen de éste modo argón, dióxido de carbono, monóxido

do de carbono, elio, hidrógeno, neon y nitrógeno. Aunque el nitrógeno entra en la reacción en un grado menor con el material de partida de carburo de silicio, lo hace realmente en un grado suficientemente inferior al cual la composición del cuerpo cerámico sinterizado no experimenta cambio notable alguno.

El empleo de nitrógeno, sin embargo, eleva de hecho la temperatura de sinterizado necesaria alrededor de unos 200°, de modo que si la atmósfera circundante está constituida por nitrógeno, la temperatura de sinterizado preferida será de 2.260 a 2.300°C aproximadamente. Con otros gases, particularmente gases inertes tales como argón, helio o neon, la temperatura de sinterización preferida es de 2.060 a 2.100°C aproximadamente.

El fogueado puede realizarse también bajo vacío, es decir sin atmósfera circundante. Por el término "vacío" se quiere dar a entender un vacío práctico, es decir un milímetro de Hg o menos.

La invención se ilustrará a continuación por los siguientes ejemplos.

#### EJEMPLO 1

Las materias primas mezcladas conjuntamente para lograr la materia prima de éste ejemplo, consisten en carburo de silicio alfa sub-micrométrico, carburo de boro reaccionado en estado sólido (B:C=4,08:1), resina fenólica deresol de la etapa B identificada por Varcum Chemical Company como resina 8121, y alcohol polivinílico en agua. El carburo de silicio tiene un área específica comprendida entre 7 y 15 m<sup>2</sup>/g aproximadamente; se utilizan 9,764 g. Se emplea carburo de boro particulado que tiene un tamaño inferior a 10 micras, conteniendo 0,036 g de boro. El carburo de silicio y

el carburo de boro y 0,05883 g de resina fenólica, se colocan en una botella de 118 ml. Se añade un gramo de una solución en agua de alcohol polivinílico al 10 % y los ingredientes se mezclan entre sí durante 15 minutos. A continuación se añaden 20 ml de acetona, un disolvente para la resina fenólica orgánica, y la mezcla se agita de nuevo durante 15 minutos más. Se pasa nitrógeno por el recipiente solamente al objeto de evaporar la acetona y el agua de la mezcla, dejando un polvo que es seco al tacto. La mezcla se agita ocasionalmente durante la evaporación, la cual se continua durante media hora. Una vez que la mezcla alcanza una consistencia similar a una masilla, se agita continuamente hasta que la mezcla comienza a disgregarse en partículas finas. Cuando solamente existe una pequeña traza de olor a acetona y el material es seco al tacto, la mezcla se considera lista para conformarse en un cuerpo para el curado y fogueado. Una porción del polvo se imprime a  $1.120 \text{ kg/cm}^2$ . Después del prensado, el aglutinante temporal se cura a  $100^{\circ}\text{C}$  durante un tiempo comprendido entre 1 y 2 horas. Después del curado, la densidad es de  $1,76 \text{ g/cm}^3$ . La pieza curada se coloca en un horno fundidor de grafito y a continuación en un crisol de grafito cerrado. El crisol se alimenta a un horno tubular que tiene una zona caliente mantenida a  $2.080^{\circ}\text{C}$ , a una velocidad de aproximadamente 69,85 mm por minuto, de modo que requiera aproximadamente 20 minutos para atravesar los 135 cm de la zona caliente. Se pasa argón a través del horno tubular durante ese tiempo, a una atmósfera aproximadamente de presión (presión manométrica 0). El cuerpo curado se mantiene en la zona caliente a  $2.080^{\circ}\text{C}$  durante 45 minutos y se mantiene durante unos 20 minutos en una cámara de enfriamiento para evitar el choque térmico. Una vez

enfrió el cuerpo, la densidad se comprobó de nuevo y el cuerpo cerámico sinterizado resulta tener una densidad de 2,75 g/cc, aproximadamente 86 % de la densidad teórica de 3,21 g/cc.

5

EJEMPLOS 2-16

Se repite el ejemplo 1 en diversas muestras de carburo de silicio. Los resultados para los ejemplos 1-16 se resumen en la Tabla 1.

EJEMPLOS 17-20

10

EXPERIMENTOS DE CONTROL 1 Y 2

Se repite de nuevo el ejemplo 1, variando las atmósferas (o ausencia de atmósfera) y la temperatura de fogueado. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

EJEMPLOS 21-35

15

EXPERIMENTOS DE CONTROL 3 Y 4

Se repite de nuevo el ejemplo 1 en cada caso cambiando una de las variables. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

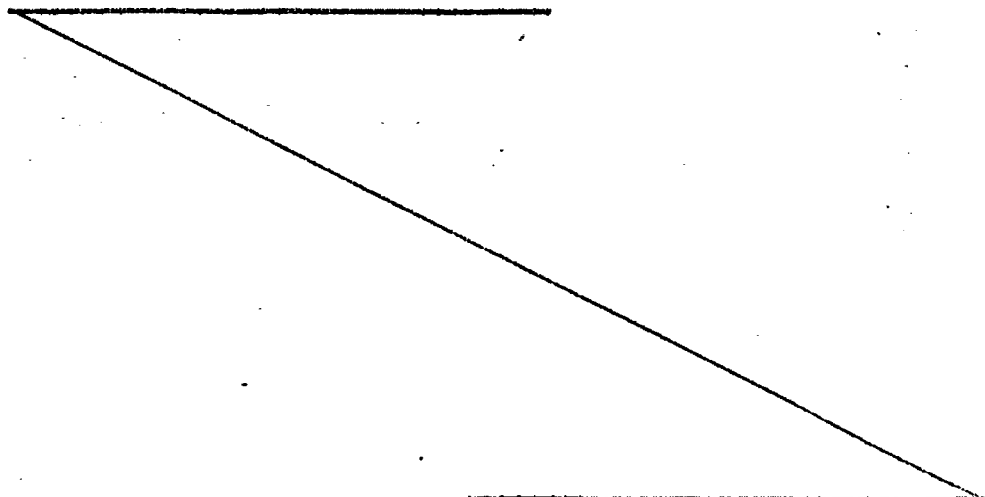


TABLA 1

<u>EJEMPLO</u>	<u>AREA SUPERFICIAL</u> <u>(m<sup>2</sup>/g)</u>	<u>DENSIDAD EN</u> <u>"VERDE" (g/cc)</u>	<u>DENSIDAD</u> <u>SINTERIZADA</u>	<u>% APROXIMADO DE</u> <u>LA DENSIDAD TEO</u> <u>RICA SINTERIZADA</u>
1	13,2-14	1,78	2,75	86
2	13,2-14	1,72	2,86	89
3	13,2-14	1,71	2,82	88
4	13,5	1,71	2,72	85
5	13,5	1,72	2,71	85
6	13,5	1,71	2,73	85
7	13,2	1,70	3,07	96
8	13,2	1,70	3,05	95
9	13,5	1,69	2,62	82
10	9,5	1,84	3,09	96
11	9,5	1,81	3,05	95
12	9,5	1,87	3,08	96
13	9,5	1,80	2,98	93
14	13,5	1,82	2,90	90
15	7	1,83	2,59	81
16	9,5	1,80	3,00	93

TABLA 2

<u>EJEMPLO</u>	<u>ATMOSFERA</u>	<u>TEMPERATURA</u> <u>°C</u>	<u>AREA SUPER</u> <u>FICIAL</u> <u>(m<sup>2</sup>/g)</u>	<u>DENSIDAD</u> <u>EN "VERDE"</u> <u>(g/cc)</u>	<u>DENSIDAD</u> <u>SINTERI-</u> <u>ZADA (g/cc)</u>	<u>% APROXI</u> <u>MADO DE LA</u> <u>DENSIDAD</u> <u>TEORICA</u> <u>SINTERI-</u> <u>ZADA</u>
17	Nitrógeno	2280	13,2	1,67	3,08	96
18	Nitrógeno	2280	9,5	1,79	2,50	78
19	Vacio	2080	9,5	1,79	2,76	86
20	Vacio	1900	9,5	1,80	2,40	75
CONTROL						
1	Nitrógeno	2080	9,5	1,85	1,84	57
CONTROL						
2	Nitrógeno	2080	9,5	1,78	1,84	57

TABLA 3

EJEMPLO	AREA SUPERFICIAL, $m^2/g$	VARIOS ARTICULOS	DENSIDAD EN "VERDE" g/cc	DENSIDAD SINTERIZADA g/cc	% APROXIMADO DE LA DENSIDAD TEORICA SIN SINTERIZADA
21	9,5	Fuente B es B C de gránulo 1000 de horno de arco	1,83	3,06	95
22	9,5	Fuente B es boro elemental amorfo	1,84	2,94	92
23	9,5	Fuente B disminuye para dar 0,18 % boro	1,87	2,99	93
24	9,5	Fuente B aumenta para dar 0,72 % boro	1,89	2,84	88
25	9,5	Fuente B aumenta para dar 3 % carbono	1,77	3,05	95
26	7	Fuente C aumenta para dar 3 % carbono	1,76	2,48	77
27	9,5	Fuente C aumenta para dar 4 % carbono	1,95	2,97	93
28	9,5	Fuente C es alquitrán de carbón	1,78	2,44	76
29	9,5	Tiempo de fogueado: 30 minutos	1,90	2,86	89
30	9,5	Tiempo de fogueado: 20 minutos	1,91	2,81	88
31	9,5*	Sic es 5 % beta, 95 % alfa	1,86	3,07	96
32	9,5*	Sic es 25% beta, 75 % alfa	1,86	3,07	96
33	9,5*	Sic es 50 % beta, 50 % alfa	1,86	3,05	95
34	9,5*	Sic es 75% beta, 25 % alfa	1,87	3,03	94
35	9,5*	Sic es 95 % beta, 5 % alfa	1,87	2,94	92
CONTROL 3	9,5	Fuente de boro ausente	1,86	2,11	66
CONTROL 4	9,5	Fuente de carbono ausente	1,72	2,11	66

\* El valor es para material alfa; beta es aprox. 6  $m^2/g$ .

5 Descripta suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de un cuerpo cerámico sinterizado, caracterizado porque comprende las etapas de:

5 (a) preparar una materia prima mediante mezcla de los siguientes componentes:

(1) de 91 a 99,35 partes en peso aproximadamente de carburo de silicio que tiene un área superficial de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g aproximadamente;

10 (2) de 0,67 a 20 partes en peso aproximadamente de un material orgánico carbonizables, soluble en disolventes orgánicos, que tiene un rendimiento de carbón animal de 25 a 75% en peso aproximadamente;

15 (3) de 0,15 a 5 partes en peso aproximadamente de una fuente de boro que contiene de 0,15 a 3 partes en peso aproximadamente de boro; y

(4) de 5 a 15 partes en peso aproximadamente de un aglutinante temporal;

20 (b) añadir a la materia prima resultante de 25 a 100% en peso aproximadamente, con respecto a la materia prima, de un disolvente orgánico en el cual es soluble el material orgánico carbonizable, soluble en disolventes orgánicos;

25 (c) agitar la materia prima y disolvente orgánico de tal modo que se disperse el material orgánico carbonizable, soluble en disolvente orgánico, alrededor del carburo de silicio de la materia prima;

(d) secar la mezcla agitada de modo que se evapore el disolvente orgánico de la mezcla;

30 (e) conformar la mezcla seca de modo tal que se produzca un cuerpo conformado con una densidad de al menos 1,60 g/cc aproximadamente;

(f) curar el aglutinante temporal dentro del cuerpo conformado; y

5 (g) foguesar el cuerpo conformado durante tal tiempo, a tal temperatura y en tal ambiente que se produzca una densidad de al menos 2,40 g/cc aproximadamente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la agitación se continua durante al menos unos 5 minutos.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la agitación se continua durante unos 15 minutos.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el conformado se efectua por extrusión.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el conformado se efectua por compresión a una presión entre 280 y 7.000 kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el conformado se efectua por compresión a una presión entre 1.120 y 1.400 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante temporal es alcohol polivinílico y el curado se efectua por calentamiento del cuerpo conformado a una temperatura de unos 90 a 100°C durante 1-2 horas aproximadamente.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cuerpo conformado se foguea durante 20 a 60 minutos aproximadamente, a una temperatura de unos 1.900 a 2.500°C, en vacío.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cuerpo conformado se foguea durante unos 20 a 60 minutos, a una temperatura de unos 1.900 a 2.500°C y en presencia de hasta una atmosfera de presión de un gas elegido entre argon, dióxido de carbono, monóxido de carbono, helio  
10 hidrógeno, neón, nitrógeno y mezclas de los mismos.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el gas, que se encuentra a una atmosfera aproximadamente, se elige entre argon, helio y neon, y la temperatura es de unos 2.060 a 2.100°C.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el gas se encuentra a una atmosfera aproximadamente y la temperatura es de unos 2.260 a 2.300°C.

20 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el conformado se efectua mediante una técnica elegida entre moldeo por inyección, moldeo por transferencia, colada, prensado en frio y prensado isostático.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carburo de silicio consiste esencialmente en carburo de silicio cristalino, alfa, no cúbico.

25 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carburo de silicio es predominantemente

carburo de silicio cristalino, alfa, no cúbico.

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carburo de silicio comprende al menos 5% de carburo de silicio cristalino, alfa, no cúbico.

5 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carburo de silicio es carburo de silicio amorfo.

10 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material orgánico carbonizable, soluble en disolventes orgánicos, se elige entre una resina fenólica y alquitrán de carbón.

15 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el material orgánico carbonizable, soluble en disolventes orgánicos, es una resina fenólica de resoi de la etapa B.

19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de boro es boro elemental.

20 20.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de boro es carburo de boro con una relación molar de boro a carbono entre 8:1 y 2:1.

21.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de boro es carburo de boro reaccionado en estado sólido con una relación molar de boro a carbono entre 3,5:1 y 4,1:1 aproximadamente.

22.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de boro es particulada y tiene un tamaño inferior a 30 micras.

5 23.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante temporal se elige entre alcohol polivinílico, alquitrán de carbon, material graso de cadena larga, estearatos metálicos, azucares, almidones, alginatos y polimetilfenileno.

10 24.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante temporal es alcohol polivinílico que tiene en asociación de 5 a 15 partes en peso aproximadamente de agua, por parte de alcohol polivinílico, como vehículo aglutinante temporal.

15 25.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque el alcohol polivinílico está presente en una cantidad de 10 partes en peso aproximadamente y tiene, en asociación con el mismo, unas 90 partes en peso de agua como vehículo del aglutinante temporal.

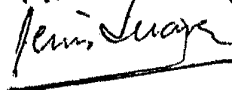
20 26.- Procedimiento para la producción de un cuerpo cerámico sinterizado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

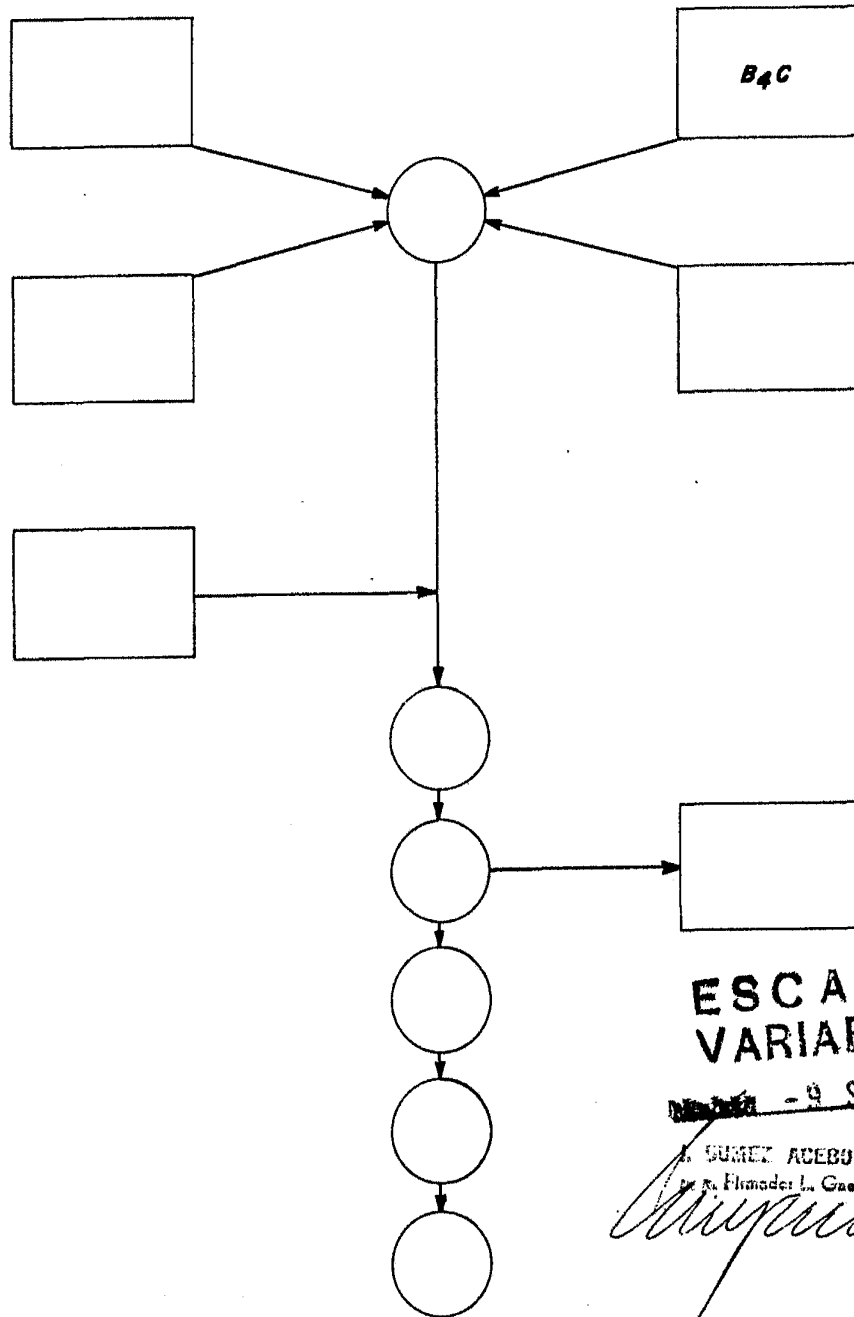
Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 15 JUL. 1976  
THE CARBORUNDUM COMPANY

BOMEZ ASERO Y MODET  
p. p. Firmado: D. Suarez Diaz





**ESCALA  
VARIABLE**

~~Modelo~~ - 9 SET 1976

A. SUMER ACEBS Y MODELI  
de A. Elmader L. Costa Ferrández

*Sumers*