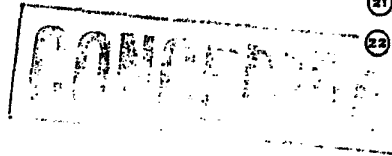




ESPAÑA



10 ES	11 NUMERO	12 A1
21	746 435	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	22 NOV. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
743.448	22-11-76	EE.UU. DE A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01B	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA SINTETIZAR POLVOS DE CARBURO DE SILICIO.

71 SOLICITANTE (S)

THE CARBORUNDUM COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1625 Buffalo Avenue, Niagara Falls, New York EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

JOHN ALLEN COPPOLA y
RICHARD HENRY SMOAK

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

20 JUL. 1978

UNE A-4 MOD. 3106

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

Desde hace tiempo, el carburo de silicio, un compuesto cristalino de silicio metálico y carbono no metálico se conoce por su dureza, su resistencia y por su excelente resistencia a la oxidación y corrosión. El carburo de silicio

5. tiene un bajo coeficiente de expansión, buenas propiedades de transferencia térmica y mantiene una elevada resistencia a temperaturas altas. En los últimos años, se ha desarrollado la técnica de producir cuerpos de carburo de silicio de alta densidad a partir de polvos de carburo de silicio. Los métodos incluyen aglomeración por reacción, deposición química de vapor, prensado en caliente y sinterizado sin presión (formando inicialmente el artículo y a continuación sinterizándolo). Ejemplos de estos métodos se describen en las Patentes U.S.A. Nos. 3.853.566; 3.852.099; 3.954.483; y 3.960.577. Los cuerpos de carburo de silicio de alta densidad, así obtenidos, son excelentes materiales técnicos y encuentran utilidad en la fabricación de componentes para turbinas, unidades intercambiadoras de calor, bombas y otros equipos o herramientas que están sujetos a un fuerte desgaste y/u operación bajo condiciones de altas temperaturas. La presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de artículos de carburo de silicio que tienen las características de alta densidad y alta resistencia.

10.

15.

20.

Al objeto de obtener materiales cerámicos de carburo de silicio, de alta resistencia y alta densidad, se han utilizado diversos aditivos. Por ejemplo, un método para prensar en caliente carburo de silicio hasta densidades del orden del 98% de la teórica, por adición de aluminio e hierro como agentes de densificación, es descrito por Alliegro, et al., J. Cram. Soc., Vol. 39, No. 11, Nov., 1956, páginas 386 a 389. Estos

25.

30. autores encontraron que podría obtenerse un carburo de silicio

- denso a partir de una mezcla pulverulenta conteniendo 1% en peso de aluminio. Su producto tiene un módulo de rotura de 3.780 kg/cm² a temperatura ambiente y de 5.000 kg/cm² a 1.371°C. Un avance más reciente consiste en el empleo de boro como aditivo de densificación, normalmente en la gama de 0,3 a 3% en peso aproximadamente del polvo. El boro aditivo puede encontrarse en forma de boro elemental o en forma de compuestos que contienen boro, por ejemplo carburo de boro. Ejemplos de polvos de carburo de silicio que contienen boro se pueden encontrar en las Patentes U.S.A. Nos. 3.852.099, 3.954.483 y 3.968.194.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se ha encontrado ahora que se puede lograr una mayor densificación cuando la operación de sinterizado de los polvos que contienen carburo de silicio, que incluyen boro como auxiliar de densificación, se efectúa en presencia de una atmósfera que contiene boro. Se cree que, llevando a cabo la operación de sinterizado en una atmósfera que contiene boro, la cantidad de boro que podría separarse normalmente del compacto de polvo se reduce y que el producto cerámico sinterizado tiene una composición más consistente y es menos poroso que los productos sinterizados obtenidos cuando solamente se utiliza boro como aditivo. El boro se puede añadir a la operación de sinterizado en forma de un gas, tal como tricloruro de boro en mezclas con gases inertes normalmente usados, especialmente nitrógeno, argón helio. Igualmente el boro se puede añadir a la atmósfera del horno mediante inclusión en la cámara de sinterizado de compuestos de boro que tienen una presión de vapor significativa a la temperatura de sinterizado. Dichos compuestos se pueden introducir adecuadamente en la cámara de sinterizado formando una solución o lechada del compuesto de boro y aplicando la solución o lechada al interior de la cámara. Adecuadamente, se emplea acetona

como vehículo, pero pueden usarse otros vehículos tales como agua u otros disolventes disponibles, siendo su única finalidad la de permitir una buena distribución del material de boro sobre las paredes de la cámara de sinterizado. Alternativamente, el boro se puede añadir a la atmósfera del horno mediante el empleo, en la cámara de sinterizado, de un compuesto de boro, per se , o por el empleo de componentes del horno, y similares, que contengan una cantidad significativa de boro.

10. Los polvos de carburo de silicio que pueden ser usados para producir un material cerámico de carburo de silicio de alta densidad y alta resistencia, según la presente invención, son los descritos ya en la técnica anterior. Por ejemplo, los descritos en las Patentes U.S.A. Nos. 3.852.099, 3.954.483; y 3.968.194. La presente invención se relaciona con el empleo de una atmósfera que contiene boro durante la operación de sinterizado. El empleo de boro en la atmósfera de sinterizado produce una mejora notable cuando la presión parcial del boro en la atmósfera es igual o superior a la presión de equilibrio de vapor del boro contenido en el compacto en polvo de carburo de silicio.

20. Los polvos de carburo de silicio que contienen boro o compuestos a base de boro, como auxiliares de la densificación, contienen en general boro en cantidades comprendidas entre 0,2 y 3% en peso aproximadamente. El material sinterizado final contiene normalmente el mismo porcentaje de boro aproximadamente. Se ha encontrado que la sinterización en una atmósfera que contiene boro no parece cambiar sustancialmente la cantidad de boro en el producto final. La atmósfera de boro parece inhibir el escape de boro del compacto de polvo durante la operación de sinterizado, sin añadir cualquier cantidad significativa de boro al producto. Por lo tanto, en el sinterizado

- sin presión, un polvo de carburo de silicio que tiene de 0,1 a 2% en peso aproximadamente de carbono en exceso y que contiene de 0,1 a 5% en peso aproximadamente de boro añadido como carburo de boro, se prensa a un compacto de polvo y se sinteriza a 2.100°C
5. en un horno y en una atmósfera inerte tal como argón o helio que está libre de boro. La densidad aparente de los compactos sinterizados, formados por este método, es normalmente inferior a 2,9 gm/cm³ (90,3% de la densidad teórica). Sin embargo, si un compacto de polvo similar se sinteriza del mismo modo en una
10. atmósfera inerte, tal como argón o helio, en la cual la presión parcial de boro es de aproximadamente 10⁻⁷ atmósferas o mayor, la densidad aparente resultante del compacto sinterizado es en general superior a 2,98 gm/cm³ (92,8% de la densidad teórica).

EJEMPLO 1

15. EXPERIMENTO DE CONTROL

Para demostrar esta invención se utiliza un polvo de carburo de silicio submicrométrico que tiene las características siguientes:

	Oxígeno	0,3% en peso
20.	Carbono libre	2,0
	Aluminio	0,002
	Hierro	0,01
	Area superficial específica	12 m ² /gm

- Se mezclan 99,5 partes de este polvo con
25. 0,7 partes de carburo de silicio, 100 partes de agua desionizada y tres partes de alcohol polivinílico. La mezcla se combina en una jarra de plástico durante cinco horas empleando bolas de carburo de tungsteno para promover el mezclado. La mezcla resultante se vierte en una bandeja de cristal y la humedad se separa
30. mediante secado en un horno de vacío. La torta de polvo seca

- se tamiza a través de un tamiz de malla 60 y se prensa a 840 kg/cm^2 para formar gránulos, de 28,5 mm. de diámetro y con un peso de 10 gm. aproximadamente cada uno de ellos. Los gránulos se insertan en un crisol de grafito, se cierran los extremos del crisol y el crisol más los gránulos se introducen a una velocidad aproximada de 12,7 mm. por minuto a través de un horno tubular calefactor de grafito con un diámetro de 152,4 mm. La zona caliente de este horno tubular se mantiene a 2.150°C , siendo el tiempo de residencia de los compactos de polvo en esta zona caliente de unos 25 minutos aproximadamente. Los compactos de polvo sinterizados, que contienen aproximadamente 0,5% en peso de boro antes de pasarse a través del horno, resultan contener aproximadamente 0,05% en peso de boro después de terminar la operación de sinterizado. La densidad aparente de estos compactos de polvo es, en promedio, de $2,57 \text{ gm/cm}^3$ (80,1% de la densidad teórica).

EJEMPLO 2

BORO EN LOS COMPONENTES DEL HORNO

- Un crisol de grafito, similar al descrito en el ejemplo 1, se pinta con una lechada de carburo de boro y acetona para formar un vehículo líquido en una cantidad suficiente para proporcionar 0,7% en peso de carburo de boro basado en el peso del crisol de grafito. Se prepara un segundo lote de compactos de polvo de la composición del ejemplo 1, mediante el método descrito en el ejemplo 1, y se coloca en el crisol preparado que contiene un revestimiento delgado de carburo de boro. La densidad aparente de estos compactos, medida después de experimentar la operación de sinterizado descrita en el ejemplo 1, se determina como de un valor medio de $3,08 \text{ gm/cm}^3$ (96% de la densidad teórica). El contenido en boro de los compactos sinterizados resulta ser de 0,5% en peso.

EJEMPLO 3

PRENSADO EN CALIENTE

- Se mezclan 99,5 del polvo descrito en el ejemplo 1 con 1,2 partes de nitruro de boro (aproximadamente 0,43% de boro en peso) en forma de lechada, empleando acetona como vehículo líquido. La mezcla resultante se seca entonces y se granula pasándola a través de un tamiz de malla 60. En este experimento, se emplea un molde de prensado en caliente y machos hechos de grafito y que no contienen boro. El polvo granulado se coloca en este molde de grafito, se insertan los machos y se aplica una presión de aproximadamente 7 kg/cm^3 . El molde se calienta dentro de una bobina de inducción a 2.000°C , en un periodo de dos horas; se aplica presión cuando la temperatura alcanza los 1.650°C y después de un periodo de retención de 30 minutos a 2.000°C se desconecta la energía del horno, liberándose la presión cuando la temperatura alcanza los 1.750°C . Después de enfriar en el molde, el artículo de carburo de silicio prensado en caliente se extrae, resultando tener una densidad aparente de $2,95 \text{ gm/cm}^3$ (91,9% de la densidad teórica).
- Un segundo lote de molde y machos de prensado en caliente, similares a los descritos anteriormente, se reviste con una lechada de carburo de boro en acetona en un grado tal que se aplique el carburo de silicio en una cantidad igual a 0,7% en peso aproximadamente del peso de los machos y molde. En este juego de molde y machos se coloca aproximadamente 100 gm. de la mezcla granulada descrita en el ejemplo 1, pero con la adición de 1,2 partes de nitruro de boro. Después de llevar a cabo el proceso de prensado en caliente, similar al descrito anteriormente, se extrae el artículo de carburo de silicio prensado en caliente del molde, resultando tener una densidad aparente de $3,18 \text{ gm/cm}^3$

(99,1% de la teoría).

Descrita 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 en cuanto no alteren su principio fundamental.

- REIVINDICACIONES -

- 1.- Procedimiento para sinterizar polvos de carburo de silicio, conteniendo boro o compuestos a base de boro como auxiliares de la densificación, para producir un material
5. cerámico de carburo de silicio de alta densidad, caracterizado porque comprende la etapa de sinterizar dichos polvos en una atmósfera que contiene boro.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión parcial del boro en la atmósfera de sinterizado es igual o superior que la presión de vapor de equilibrio del boro en el polvo.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión parcial del boro en la atmósfera de sinterizado es de por lo menos 10^{-7} atmósferas.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polvos que contienen carburo de silicio incluyen boro en una cantidad comprendida entre 0,1 y 5% en peso aproximadamente.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la atmósfera que contiene boro incluye un gas inerte.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el gas inerte es nitrógeno.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el gas inerte es argon.
25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el gas inerte es helio.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el boro de la atmósfera se introduce
30. como cloruro de boro.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el boro de la atmósfera se introduce como carburo de boro.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la densidad aparente del producto es superior al 92% de la densidad teórica.

12.- Procedimiento para sintetizar polvos de carburo de silicio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 ENE. 1978

THE CARBORUNDUM COMPANY.

J. M. GÓMEZ ASEDO Y C^{IA}
p. p. Fidejutor: J. Suarez Linares

