

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 187 371**

21 Número de solicitud: 200102278

51 Int. Cl.7: **C01B 31/36**
C04B 35/565
C10B 53/02

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **11.10.2001**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2003**

Fecha de la concesión: **15.07.2004**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.09.2004**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.09.2004

73 Titular/es: **Universidad de Sevilla**
Valparaíso 5 2ª planta
41012 Sevilla, ES

72 Inventor/es: **Martínez Fernández , Julián;**
Ramírez de Arellano López, Antonio;
Varela Feria, Francisco Manuel y
Singh, Mrityunjay

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores vegetales.**

57 Resumen:

Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores vegetales.

El procedimiento parte de la utilización de madera como precursor vegetal, a la que se somete una primera fase de secado a 70°C, durante 24 horas si se trata de madera preparada para uso industrial o durante 72 horas si se trata de madera recién cortada, tras el secado se somete a una fase de pirólisis, a una velocidad de calentamiento comprendida entre 0'5 y 2º C por minuto hasta temperaturas superiores a 600°C y un posterior enfriamiento a una temperatura comprendida entre 1 y 5°C, y finalmente se efectúa un proceso de infiltración con silicio de alta pureza, infiltración realizada a una temperatura comprendida entre 1.410°C y 1600°C, con presiones inferiores a 10-3 Torr.

ES 2 187 371 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores vegetales.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de cerámicas de carburo de silicio (SiC) a partir de precursores vegetales, concretamente a partir de la infiltración de silicio líquido en preformas de carbón obtenidas por pirólisis de madera.

La invención es aplicable fundamentalmente al ámbito de la obtención de materias primas utilizable en un amplio espectro de la industria, para la obtención de componentes resistentes a la abrasión corrosión, tales como juntas mecánicas, válvulas, rebajado de superficies, piezas de corte, etc., componentes resistentes a la temperatura, como intercambiadores de calor, elementos de calentamiento, tubos protectores, etc., componentes de motores y turbinas, componentes de la industria del acero y otros metales, portacatalizadores, paredes de refrigeración en reactores de fusión nuclear, etc.

Antecedentes de la invención

El inicio de la investigación en nuevos materiales cerámicos se ha debido a su superioridad frente a las aleaciones metálicas para uso en aplicaciones estructurales y/o en ambientes agresivos a altas temperaturas. El desarrollo de materiales que puedan ser utilizados a temperaturas más altas que en los metales, concretamente superiores a 1000°C, posee muchas ventajas y nuevas aplicaciones, como por ejemplo el aumento de la temperatura de trabajo de motores y turbinas, que incrementa su eficacia y reduce las emisiones de gases contaminantes.

Uno de estos materiales cerámicos es el carburo de silicio, que presenta prestaciones muy superiores a las de otros materiales cerámicos y que pueden sintetizarse en las siguientes:

- Baja densidad muy importante para aplicaciones aerospaciales.
- Alta resistencia a la temperatura, que no disminuye significativamente hasta 500°C.
- Bajo coeficiente de expansión térmica, que no crea tensiones en las zonas de contacto con otros componentes durante los ciclos de calentamiento.
- Alta conductividad térmica, evitando los sobrecalentamientos en las uniones metal-cerámica.
- Alta estabilidad química.
- Excelente resistencia a la corrosión y oxidación.
- Alta resistencia al choque térmico.
- Alta resistencia a la abrasión en temperatura.
- Alta dureza.

Existen diferentes métodos para la fabricación de carburo de silicio, entre los que cabe destacar los siguientes:

- Sinterizado en caliente sin presión

El polvo de carburo de silicio se mezcla con pequeñas cantidades de boro y carbono y se calienta a temperaturas comprendidas entre 2.000 y 1.300°C.

Este método presenta una problemática que se centra fundamentalmente en las altas temperaturas necesarias en el mismo, que hace a su vez necesario el uso de tecnologías más caras, presenta un control de temperatura muy crítico y sólo puede hacerse con pirómetros ópticos, que a su vez presentan problemas de precisión, se pueden producir transformaciones entre los distintos polimorfismos del carbono de silicio dando lugar a crecimiento de tamaño de grano anómalo, se necesita de una operación de acabado final que aumenta considerablemente los costes debido a la resistencia a desgaste del material, la resistencia del producto final disminuye considerablemente a altas temperaturas, y los aditivos usados para el sinterizado pueden alterar otras propiedades como la resistencia a la corrosión.

- Sinterizado en caliente por presión

Produce materiales con menor resistencia que los producidos por el sinterizado sin presión, pero sin embargo sólo es aplicable para geometrías simples siendo su coste incluso más elevado que el del procedimiento anterior.

- Deposición química en fase de vapor

Se produce a partir de la reacción en un gas que contiene silicio y carbono, depositándose posteriormente en un sustrato. Si bien se produce carburo de silicio puro, sin aditivos, sólo pueden producirse láminas delgadas, la velocidad de crecimiento es muy lenta y el tamaño de los granos varía sistemáticamente durante el proceso de deposición.

- Compactado por reacción

Una mezcla de carburo de silicio en polvo y carbono se hace reaccionar con carburo de silicio gaseoso o líquido, en un proceso en el que la temperatura de fabricación es inferior a 1.410°C, pero sin embargo las áreas de contacto entre los granos de carburo de silicio son pequeñas y el material presenta muy baja resistencia a altas temperaturas ya que esta controlada por el flujo de silicio.

Descripción de la invención

El nuevo procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio se basa en la utilización de precursores naturales, concretamente en la utilización de maderas, de diferentes densidades en función de los distintos productos a obtener, y en el procedimiento se establecen tres fases operativas:

- Secado de la madera.
- Proceso de pirólisis.
- Proceso de infiltración.

Las características de las diferentes fases del proceso son las que aparecen reflejadas en las adjuntas reivindicaciones, y de la puesto en práctica en el procedimiento se derivan una serie de ventajas que se centran fundamentalmente en los siguientes aspectos:

- Bajo coste, debido a las bajas temperaturas de procesado, del orden de 600 y 900°C inferiores al procesado por sinterizado, debido a que no es necesario partir de polvo de carburo de silicio como los procesos de sinterizado y reacción y debido a que las piezas no necesitan acabado final.
- Utilización de materiales regenerables, con la consecuente no producción de polución ambiental, siendo posible la fabricación de formas complejas con el simple moldeado previo de la madera de origen, a que no son necesarios aditivos, a una mayor velocidad de fabricación y a menor temperatura que los procedimientos de fabricación por reacción con gases.
- Las cerámicas obtenidas poseen la estructura fibrosa de la madera usada en la fabricación, estructura ideal para unas óptimas propiedades mecánicas ya que es el resultado del perfeccionamiento del proceso evolutivo. Con densidades un 50 % inferiores se obtienen resistencias similares a las del carbono de silicio sinterizado y muy superiores a las del carbono de silicio compactado por reacción.
- Se obtiene de forma natural una estructura similar a la de los materiales compuestos de fibra continua, materiales diseñados para mejorar la baja tenacidad intrínseca del carburo de silicio.
- Se pueden obtener una gran gama de microestructura y propiedades para aplicaciones específicas simplemente utilizando el precursor vegetal adecuado.
- Como consecuencia de sus excelentes propiedades, estos materiales son susceptibles de uso para aplicaciones que requieran alta resistencia, baja densidad, propiedad controlada y/o alta superficie específica. En particular, además de las aplicaciones anteriormente citadas, estos materiales son susceptibles de ser utilizados para la obtención de filtros de alta temperatura, componentes sujetos a fricción, como pastillas de frenos o juntas de alta temperatura, elementos de aislamiento acústico y térmico, y estructuras de baja densidad para implantes médicos.

Realización preferente de la invención

De acuerdo con un ejemplo referente de realización práctica de la invención, las tres fases del procedimiento anteriormente citadas presentan las siguientes características:

La fase de secado de la madera se lleva a cabo en estufa durante 24 horas y 70°C en el caso de maderas preparadas para su uso industrial, mientras que si se trata de maderas recién cortadas se le dará un baño de alcohol y su periodo de secado se prolongará hasta 72 horas, a la misma temperatura de 70°C.

El proceso de pirólisis, consistente en la descomposición por calentamiento de la materia

orgánica, se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, de manera que las sustancias volátiles y el agua desaparecen como gases no contaminantes quedando carbón como residuo del proceso. De forma más concreta en el procedimiento de la invención la pirólisis se realiza a una velocidad de calentamiento comprendida entre 0,5 y 2°C por minuto hasta temperaturas superiores a 600°C. La velocidad de calentamiento se optimiza para cada tipo de madera, procurando que el carbón mantenga la microestructura fibrosa de la madera original. Una vez alcanzada la temperatura máxima se procederá al enfriamiento a una velocidad comprendida entre 1 y 5°C por minuto, también optimizada para cada tipo de madera. Este proceso se lleva a cabo con presiones parciales de oxígeno del orden de 10⁻⁴ Torr. El proceso de infiltración se lleva a cabo con silicio de alta pureza, preferiblemente silicio monocristalino molido, el cual se situará en formas sólida en zonas que faciliten su posterior infiltración en la proforma de carbón ayudado por capilaridad a través de los poros.

El silicio y la preforma se situarán en un crisol no reactivo, por ejemplo de nitruro de boro.

La cantidad de silicio se calcula de forma que se mantenga la reacción atómica (1:1) del compuesto SiC. Se pesará primero la preforma de carbón P_c, se determinará luego el número de moldes de carbono:

$$N_c = \frac{P_c}{12g/mol}$$

El número de moles de silicio a añadir es el mismo que el número de moles de carbono: N_{si} = N_c por lo que el peso de silicio a añadir, P_{Si} será:

$$P_{Si} = N_{si} \times 28,1 g/mol = P_c \times \frac{28,1}{12} = 2,3 \times P_c$$

Si esta cantidad se incrementa en aproximadamente un 20 % se garantiza en primer lugar una completa reacción de carbono y en segundo lugar una cantidad insignificante de silicio remanente hacia el exterior de muestra, siendo ambas cuestiones esenciales. El carbono que no reacciona se quema en la utilización de la pieza a alta temperatura, afectando a su microestructura. La ausencia de silicio remanente en el exterior mantiene la forma deseada de la pieza lo que constituye uno de los objetivos de la invención.

La temperatura de reacción estará comprendida entre 1.410°C y 1600°C, el tiempo de infiltración se determinará dependiendo del tamaño y forma de la proforma a infiltrar y el proceso se realizará con presiones inferiores a 10⁻³ torr.

Posteriormente a la infiltración el silicio remanente en el interior de la muestra puede eliminarse entrando ésta en contacto con otra proforma de carbón y tratando térmicamente el conjunto en vacío por encima de 1.410°C.

Ejemplo de realización práctica del proceso

Para el proceso de pirólisis, se toma un cilindro de madera de eucalipto blanco con una longitud de 100 milímetros y un diámetro de 42 milímetros, de manera que el peso de dicha pieza de madera es de 106 gramos antes de realizar ningún proceso con ella.

Se coloca la pieza de madera en el centro de un tubo metálico (dióxido de aluminio) por el que se hace pasar argón (gas inerte) a una presión ligeramente superior a la presión atmosférica. El tubo pasa a través del centro de un horno. Los extremos del tubo cerámico se refrigeran para que las juntas de goma situadas en estos extremos no se fundan.

Una vez que han pasado unos minutos y el argón fluye a través del tubo cerámico de manera estable, se procede al recalentamiento del sistema, concretamente a una velocidad de 0'4°C por minuto hasta una temperatura final de 1.000°C (el proceso de calentamiento dura 41 horas y 40 minutos). Se mantiene la temperatura a 1.000°C durante 30 minutos y posteriormente se enfría a una velocidad de 5°C por minuto (el tiempo de enfriado es de 3 horas y 20 minutos). Mediante este proceso la pieza de madera se transforma en una pieza de carbón que tiene ahora una longitud de 77 milímetros y un diámetro de 26 milímetros, habiendo pasado su peso a 26 gramos.

Para el proceso de filtración se cortó un paralelepípedo de la pieza de carbón resultado del proceso de pirólisis anterior, de manera que las dimensiones de dicho paralelepípedo son 74'5 milímetros por 4'6 milímetros por 3'2 milímetros y su peso es de 0'596 gramos.

Sobre la pieza de carbón se colocan 1.973 gramos de silicio monocristalino y se coloca el conjunto en un crisol cuyas paredes se han recubierto de nitruro de boro. El crisol se introduce en un horno de tubo en el que a continuación se hace el vacío con el concurso de una bomba rotatoria.

Se calienta el sistema a una velocidad de 10°C por minuto hasta alcanzar los 1.550°C (tiempo de calentamiento de 2 horas y 25 minutos). Se mantiene la temperatura citada durante 30 minutos y posteriormente se procede al enfriamiento a 10°C por minuto hasta temperatura ambiente (tiempo de enfriamiento 2 horas y 25 minutos).

Una vez que el sistema está a temperatura ambiente se apaga la bomba rotatoria, se hace entrar aire en el tubo y se extrae el crisol.

La muestra de cerámica biomórfica obtenida como resultado final tiene unas dimensiones de 74'5 milímetros por 4'6 milímetros por 3'2 milímetros, es decir no cambia su dimensión apreciablemente, y pesa 2.394 gramos.

Tal como anteriormente se ha dicho pueden utilizarse diferentes tipos de precursor vegetal, en función de las diferentes aplicaciones o resultados a obtener.

Las maderas blandas como el pino dan lugar a estructuras que pueden aplicarse para filtros de alta temperatura o portacatalizadores debido a lo homogéneo de su porosidad y la alta superficie específica.

Precusores como el bambú pueden utilizarse para fabricar tubos de carburo de silicio.

Maderas más densas, como el eucalipto o la encina, producen materiales fibrosos susceptibles de aplicaciones estructurales, tales como la fabricación de elementos reforzantes.

Así pues, se pueden obtener una gran gama de microestructuras y propiedades para aplicaciones específicas, simplemente seleccionando el precursor vegetal más apropiado a cada caso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores vegetales, **caracterizado** porque en el mismo se establecen las siguientes fases operativas:

- Secado de la madera constitutiva del citado precursor vegetal.
- Proceso de pirólisis.
- Proceso de infiltración.

2. Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores vegetales, según reivindicación 1^a, **caracterizado** porque la fase de secado se lleva a cabo durante un periodo de 24 horas, en estufa y a una temperatura de 70°C, si la madera ha sido previamente preparada para uso industrial.

3. Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores vegetales, según reivindicación 1^a, **caracterizado** porque la fase de secado de la madera se lleva a cabo durante un periodo de 72 horas, a una temperatura de 70°C, previa introducción de la misma en un baño de alcohol, cuando se trate de madera recién cortada.

4. Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores vegetales, según reivindicaciones 1^a a 3^a, **caracterizado** porque la fase de pirólisis consta de una etapa de calentamiento con velocidad comprendida entre 0,4°C y 2°C por minuto, desde la temperatura ambiente hasta alcanzar temperaturas superiores a 600°C, dependiendo del precursor o vegetal utilizado, y una etapa de enfriamiento a un velocidad comprendida entre un 1°C y 5°C por minuto, hasta alcanzar de nuevo la temperatura ambiente.

5. Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores

vegetales, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la etapa de pirólisis se realiza con presiones parciales de oxígeno del orden de 10^{-4} Torr.

6. Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores vegetales, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la fase de infiltración se lleva a cabo con silicio de alta pureza en la preforma de carbón obtenida tras practicar las fases de secado y pirólisis al precursor vegetal.

7. Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores vegetales, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el proceso de infiltración de silicio se efectúa por capilaridad situando el silicio de alta pureza y la proforma de carbón en un crisol no reactivo, aplicando a temperaturas comprendidas entre 1.410°C y 1.600°C, y presiones inferiores a 10^{-3} Torr, habiéndose previsto que la velocidad de calentamiento de esta fase esté comprendida entre 5°C y 20°C por minuto, y que la velocidad de enfriamiento esté comprendida también entre 5°C y 20°C por minuto.

8. Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores vegetales, según reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la cantidad de silicio a infiltrar en una preforma de carbón es 2/3 veces el peso de dicha preforma.

9. Procedimiento para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio a partir de precursores vegetales, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el silicio puro residual o en exceso tras el proceso de infiltración se elimina colocando la preforma de carbón con silicio infiltrado en contacto con otra preforma sin silicio y tratando el conjunto en vacío con temperaturas superiores a 1.410°C.

10. Cerámica de carburo de silicio obtenida a partir de precursores vegetales con el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 9.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 187 371

② Nº de solicitud: 200102278

③ Fecha de presentación de la solicitud: **11.10.2001**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C01B 31/36, C04B 35/565, C10B 53/02

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	RU 2117026 C (EREMIN, V.P. & SHVARTSMAN, A. YA.) 10.08.1998, (resumen) World Patents Index [en línea] [recuperado el 21.11.2002]. Recuperado de: EPO WPI Database.	1-5
A	US 5865922 A (DONALD R. BEHRENDT et al.) 02.02.1999, todo el documento.	1,6-10
A	US 5380475 A (PETER GOEDTKE et al.) 10.01.1995, todo el documento.	1,6-10
A	US 4564496 A (ASHOK K. GUPTA et al.) 14.01.1986, todo el documento.	1,6-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

28.04.2003

Examinador

A. Amaro Roldán

Página

1/1