



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 412**

51 Int. Cl.:
C04B 35/565 (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)
C04B 41/51 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05770502 .2**
96 Fecha de presentación : **30.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1761475**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.03.2007**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de carburo de silicio denso.**

30 Prioridad: **30.06.2004 US 584244 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.05.2011

73 Titular/es: **POCO GRAPHITE, Inc.**
300 Old Greenwood Road
Decatur, Texas 76234, US

72 Inventor/es: **Rashed, Abuagela, H.;**
Sheppard, Rex, G. y
Bray, Donald, J.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de la fabricación de carburo de silicio denso

Antecedentes de la invención**Campo técnico de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de artículos de carburo de silicio.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 El carburo de silicio (SiC) o moissanita es un compuesto cerámico que consiste en carbono y silicio. El SiC fue descubierto accidentalmente por Edward G. Acheson, un ayudante de Thomas Edison, aproximadamente en 1890, cuando estaba realizando un experimento sobre la síntesis de los diamantes. Acheson pensó que el nuevo material era un compuesto de carbono y alúmina, presente en la arcilla, lo que le condujo a llamarlo carborundo, un nombre que todavía se usa en algunas ocasiones. El SiC se da naturalmente en meteoritos, aunque muy raramente y en pequeñas cantidades. Al ser el primer descubridor de SiC, Acheson fue el primero en sintetizar SiC pasando una corriente eléctrica a través de una mezcla de arcilla y carbono. En la actualidad, el SiC se produce todavía mediante una reacción en estado sólido entre arena (dióxido de silicio) y coque de petróleo (carbono) a temperaturas muy altas en hornos de arco eléctrico.
- 15 Existen varios procedimientos para fabricar el material SiC. El procedimiento más básico y simple es combinar arena y carbono, a una temperatura de aproximadamente 1.600 a 2.500°C. Otros procedimientos para la síntesis de SiC incluyen deposición química de vapor y pirolisis de precursores de SiC orgánicos, tales como polímeros de policarbosilano. Los procedimientos convencionales para la fabricación de componentes SiC densos, con una forma cercana a la forma final, tales como sinterización sin presión y presión en caliente, y similares, son difíciles de operar y controlar y su costo es prohibitivo.
- 20 Los procedimientos cerámicos convencionales, tales como sinterización sin presión, para la fabricación de artículos SiC, con una forma cercana a la forma final, se están encareciendo debido a la mayor complejidad de algunos de estos componentes SiC. Para producir un artículo SiC, el polvo de SiC inicial es procesado en la forma de un polvo seco o una suspensión acuosa, seguido por conformación, cocción y mecanizado final. El procedimiento de conformación o moldeo requiere que el molde o dado sea diseñado para que se acomode al encogimiento que tiene lugar durante la cocción a alta temperatura. El encogimiento del artículo SiC es crucial para conseguir la sinterización o la densificación requerida. Consiguientemente, para todo artículo SiC a diseñar y fabricar, se necesita diseñar y fabricar un molde especial. Los diseños de molde requieren el conocimiento del comportamiento de encogimiento del material, que es una función de la distribución de tamaños de partículas de SiC, química y reología de la suspensión acuosa, temperatura de cocción, tasas de levantamiento y refrigeración, etc. Los efectos de estos parámetros deben ser determinados experimentalmente hasta que se disponga de suficiente información para un molde adecuado para producir un artículo de SiC, con una forma cercana a la forma final, específico. Además, el molde tiene una vida útil limitada debido a la erosión resultante de cada uso, que causaría cambios dimensionales del molde, que, a su vez, resultan en dimensiones impredecibles del producto SiC sinterizado. Además, la producción de una suspensión acuosa con alta carga de sólidos y reología y química controladas requiere el uso de un polvo SiC bimodal, en el que los materiales particulados, de grano grueso, están mezclados con polvo fino. El uso de materiales SiC particulados, de grano grueso, presenta muchos problemas, tales como baja resistencia a choque térmico del material y baja isotropía. Avances técnicos recientes indican que los materiales monolíticos y compuestos con microestructura fina poseen propiedades superiores y más uniformes.
- 30 La patente US No. 6.221.745 y el documento Rep 0956278 divulgan, cada uno, un elemento de fricción que es fabricado a partir de un material compuesto que comprende refuerzo de fibra de carbono y una matriz que, al menos en la vecindad de o en cada cara de fricción, comprende: una primera fase en la vecindad de las fibras de refuerzo y que contiene carbono pirolítico obtenido mediante infiltración química de vapor; una segunda fase refractaria de carbono o cerámica obtenida, al menos en parte, mediante pirolisis de un precursor líquido; y una fase de carburo de silicio obtenido mediante silicación, por ejemplo, introduciendo silicio en el estado de moldeo.
- 40 Los procedimientos de la técnica anterior para la fabricación de artículos SiC densos, son difíciles de operar y son caros. Existe una necesidad de un procedimiento que sea capaz de producir artículos SiC que tengan menor porosidad para mejorar las propiedades químicas, mecánicas y térmicas asociadas con los artículos SiC. Sería ventajoso para el procedimiento, que el mismo fuese fácil de operar y tuviese un costo efectivo.
- 45 Estudios recientes han conducido al desarrollo de un nuevo procedimiento de fabricación de SiC para la fabricación de artículos SiC, con una forma cercana a la forma final, partiendo de artículos de grafito, con una forma cercana a la forma final. El nuevo procedimiento es conocido como el procedimiento de reacción química de vapor (Chemical, Vapor Reaction, CVR). El procedimiento CVR tiene la capacidad de producir formas muy complejas de artículos SiC a un costo mucho menor que los procedimientos convencionales descritos anteriormente. Sin embargo, los artículos SiC producidos

mediante el procedimiento CVR contienen cierta porosidad que podría ser perjudicial para las propiedades químicas, mecánicas y térmicas del producto SiC. Sería ventajoso superar esta porosidad residual. Sería ventajoso convertir dicha porosidad en una segunda fase de SiC.

Resumen de la invención

- 5 En vista de lo indicado anteriormente, la presente invención proporciona ventajosamente un procedimiento para la fabricación de artículos de carburo de silicio (SiC), con una forma cercana a la forma final, densos, que no tienen esencialmente porosidad o tienen una porosidad sustancialmente reducida. El procedimiento descrito en la presente memoria densifica la preforma SiC porosa, con una forma cercana a la forma final, convirtiendo la porosidad abierta en la preforma SiC, con una forma cercana a la forma final, a una segunda fase de SiC denso.
- 10 Como una realización de la presente invención, se proporciona ventajosamente un procedimiento para la producción de un artículo SiC (carburo de silicio) densificado. En esta realización, se proporciona una preforma de SiC poroso. Una preforma es un artículo que puede ser formado en una forma acabada. En todas las realizaciones de la presente invención, la preforma SiC porosa puede ser formada partiendo de un bloque de grafito que tiene una porosidad abierta. El bloque de grafito puede ser mecanizado en un artículo de grafito, con una forma cercana a la forma final. El término "con una forma cercana a la forma final" se usa en la presente memoria para indicar que la parte requerirá solo un post mecanizado mínimo para cumplir con las tolerancias finales. El término "preforma" incluye artículos con forma cercana a la forma final. A continuación la preforma de granito puede ponerse en contacto con gas monóxido de silicio, a una primera temperatura preseleccionada, para formar la preforma de carburo de silicio porosa. A continuación, un número sustancial de poros dentro de la preforma de carburo de silicio poroso son llenados con un precursor de carbono para producir una preforma de carburo de silicio rellena. A continuación, la preforma de carburo de silicio rellena es calentada a una segunda temperatura preseleccionada, para polimerizar el precursor de carbono contenido dentro de la preforma de carburo de silicio rellena, para formar una preforma de carburo de silicio rellena polimerizada. La preforma de carburo de silicio rellena polimerizada es calentada adicionalmente a una tercera temperatura preseleccionada, para producir una estructura porosa carbonácea dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso. A continuación, la estructura porosa carbonácea, dentro de la preforma SiC, es puesta en contacto con silicio en una atmósfera inerte, a una cuarta temperatura preseleccionada y a una primera presión preseleccionada. En esta etapa, el silicio pasa a través de la estructura porosa carbonácea y reacciona con el carbono contenido dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio porosa, para producir carburo de silicio dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio porosa. El carburo de silicio densificado producido está caracterizado por no tener porosidad abierta o tener una porosidad abierta sustancialmente reducida. La eliminación o reducción sustancial en porosidad mejorará considerablemente la mayoría de las propiedades químicas, mecánicas y térmicas, incluyendo, pero no limitándose a, resistencia a la oxidación, fuerza, rigidez, conductividad térmica y estabilidad térmica de los artículos SiC producidos usando el procedimiento descrito en la presente invención.
- Los procedimientos descritos en la presente memoria están sujetos a posibles variaciones. Por ejemplo, en las realizaciones de la presente invención, el precursor de carbono puede ser un líquido o un gas. Los precursores líquidos de carbono ejemplares pueden incluir alcohol furfúrico, un precursor de SiC-C líquido, o una resina fenólica. Si se usa un precursor líquido de carbono, entonces el precursor líquido de carbono puede incluir también un catalizador y, opcionalmente, un agente formador de poros. El catalizador puede ser un catalizador latente, un catalizador activo, o una combinación de ambos. En la etapa de puesta en contacto de la estructura porosa carbonácea con silicio, el silicio puede ser un líquido o un gas. Otras variaciones son posibles, tal como comprenderán las personas con conocimientos ordinarios en la materia.

Descripción detallada de la invención

- Como una realización de la presente invención, se proporciona ventajosamente un procedimiento para la producción de un artículo SiC densificado. El artículo SiC denso resultante es creado convirtiendo la porosidad abierta en la preforma, o el artículo SiC, con forma cercana a la forma final, a una segunda fase de SiC denso. El artículo SiC poroso, usado como preforma, es producido usando cualquiera de los diferentes procedimientos convencionales para la fabricación de cuerpos cerámicos porosos. Preferentemente, el artículo SiC preforma es producido usando el procedimiento de reacción química de vapor (CVR), tal como comprenderán las personas con conocimientos ordinarios en la materia. La preforma SiC puede contener, preferentemente, una porosidad abierta en el intervalo del 10% al 60% en volumen. En este procedimiento, los poros abiertos son convertidos a una segunda fase de SiC.

- En todas las realizaciones en las que se proporciona un carburo de silicio poroso, la estructura de carburo de silicio poroso puede ser producida suministrando un bloque de grafito que tiene una porosidad abierta. A continuación, el bloque de grafito es mecanizado en un artículo con forma cercana a la forma final y, a continuación, se pone en contacto con gas monóxido de silicio a una primera temperatura preseleccionada, para formar la preforma de carburo de silicio poroso. En todas las realizaciones de la presente invención, la primera temperatura preseleccionada está en un intervalo de aproximadamente 1.400°C a aproximadamente 2.000°C. La preforma de carburo de silicio poroso o preforma SiC puede

ser producida mediante otros procedimientos, tal como se describe en la presente memoria.

A continuación, un número sustancial de poros dentro de la preforma de carburo de silicio poroso son rellenados con un precursor de carbono, para producir una preforma de carburo de silicio rellena. Cuando el precursor de carbono es un gas, la preforma de carburo rellena tiene sus poros al menos parcialmente rellenos con el gas. En esta etapa de carbonización, el precursor de carbono impregna o se infiltra en la preforma de carburo de silicio poroso para producir una estructura de carbono dentro de los poros abiertos de la preforma de carburo de silicio poroso. Cuando el precursor de carbono es líquido, la preforma de carburo de silicio rellena es calentada, a continuación, a una segunda temperatura preseleccionada, para polimerizar el precursor de carbono contenido dentro de la preforma de carburo de silicio rellena, para formar una preforma de carburo de silicio rellena polimerizada. En las realizaciones de la presente invención que usan un precursor líquido, la segunda temperatura preseleccionada está en un intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 250°C. En otra realización preferente, la segunda temperatura preseleccionada está en un intervalo de aproximadamente 90°C a aproximadamente 150°C.

La estructura de carburo de silicio rellena polimerizada es calentada adicionalmente a una tercera temperatura preseleccionada, para producir una estructura porosa carbonácea dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso. La estructura porosa carbonácea está esencialmente carbonizada. En todas las realizaciones de la presente invención, la tercera temperatura preseleccionada está en un intervalo de aproximadamente 800°C a aproximadamente 1.800°C. En una realización preferente, la tercera temperatura preseleccionada está en un intervalo de aproximadamente 800°C a aproximadamente 1.200°C. El procedimiento puede ser repetido hasta que se produce la cantidad deseada dentro de los poros de la preforma SiC porosa.

A continuación, la estructura porosa carbonácea se pone en contacto con silicio en una atmósfera inerte, a una cuarta temperatura preseleccionada y a una primera presión preseleccionada. En las realizaciones de la presente invención que ponen en contacto la estructura porosa carbonácea con silicio en una atmósfera inerte, la cuarta temperatura preseleccionada es superior a aproximadamente el punto de fusión del silicio. En esta etapa de siliconización, el silicio se infiltra o se difunde a través de la estructura porosa carbonácea y reacciona con el carbono contenido dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso, para producir carburo de silicio dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso. El carburo de silicio producido es un artículo de carburo de silicio denso, con forma cercana a la forma final. La conversión de carbono a SiC es acompañada con un incremento en el volumen molar, lo cual tiene como resultado una densificación. El carburo de silicio denso producido no tiene esencialmente porosidad abierta o tiene porosidad abierta sustancialmente reducida.

Todas las realizaciones de los procedimientos descritos en la presente memoria están sujetas a posibles variaciones. Por ejemplo, en las realizaciones de la presente invención, el precursor de carbono puede ser un líquido o un gas. Los precursores líquidos de carbono ejemplares pueden incluir un alcohol furfúrico, un precursor SiC-C líquido, o una resina fenólica. Si se usa un precursor líquido de carbono, entonces el precursor líquido de carbono puede incluir también un catalizador y, opcionalmente, un agente formador de poros. Agentes formadores de poros ejemplares pueden incluir dietilenglicol, polietilenglicol, trietilenglicol, agua y sus combinaciones. El catalizador puede ser un catalizador latente, un catalizador activo o una combinación de ambos. En la etapa de puesta en contacto de la estructura porosa carbonácea con silicio, el silicio puede ser un líquido o un gas. Otras variaciones son posibles, tal como comprenderán las personas con conocimientos ordinarios en la materia.

Cuando se usa un agente formador de poros, el mismo se evapora durante la etapa de carbonización, dejando detrás una estructura carbonácea con porosidad abierta interconectada. La selección del agente formador de poros puede permitir el control de la distribución de los tamaños de poros en la estructura carbonácea producida en el interior de los poros de la preforma SiC. Si se usa un precursor líquido de SiC-C, una estructura porosa compuesta de una mezcla de SiC y carbono se formará durante la etapa de carbonización del procedimiento, cuando la preforma SiC rellena es calentada a una segunda temperatura preseleccionada. Si se usa un precursor gaseoso de carbono, entonces la etapa de calentamiento a la segunda temperatura preseleccionada puede ser excluida. El precursor gaseoso de carbono preferente se disocia a la tercera temperatura preseleccionada, para depositar grafito/carbono pirolítico en el interior de los poros del artículo SiC. Los precursores gaseosos de carbono ejemplares incluyen la mayoría de los hidrocarburos, tales como metano y similares. Como alternativa, un precursor líquido de carburo de silicio puede ser usado para el procedimiento de densificación. Los precursores de SiC ejemplares incluyen alilhidridopolicarbosilano (AHPCS) líquido y similares. Cuando se usa un precursor líquido de carburo de silicio, la etapa final de infiltración de silicio es opcional, ya que no hay carbono que necesite ser convertido a SiC.

Como otra realización de la presente invención, se proporciona, ventajosamente, un procedimiento de producción de un artículo SiC densificado. En esta realización, se proporciona una preforma de carburo de silicio poroso que tiene una porosidad abierta. Preferentemente, la porosidad abierta está en el intervalo de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 60%. La preforma de carburo de silicio poroso puede ser formada o producida suministrando un bloque de grafito que tiene una porosidad abierta, mecanizando el bloque de grafito en artículos de grafito, con forma cercana a la forma final, y poniendo en contacto el artículo de grafito, con forma cercana a la forma final, con monóxido de

silicio, a una primera temperatura preseleccionada, para formar una preforma de grafito poroso, con forma cercana a la forma final, o una preforma de carburo de silicio poroso.

Otros procedimientos de fabricación convencionales, tales como procedimientos de procesamiento de polvo SiC, pueden ser usados para formar la preforma de carburo de silicio poroso. Preferentemente, sin embargo, la preforma de SiC poroso es producido usando el procedimiento CVR. En un ejemplo que usa el procedimiento CVR, el artículo SiC poroso, con forma cercana a la forma final, es producido suministrando y mecanizando un bloque de grafito, con porosidad abierta conocida, para producir un artículo de grafito, con forma cercana a la forma final. Hay varias calidades de grafito disponibles con características de distribución de tamaños de poros y partículas variables. El artículo de grafito, con forma cercana a la forma final, es expuesto a gas monóxido de silicio (SiO) a altas temperaturas. El gas SiO se difunde a lo largo del artículo de grafito y reacciona con el grafito, produciendo la preforma de SiC poroso con incrementos dimensionales constantes, predecibles y mínimos. Las personas con conocimientos en la materia conocerán otros procedimientos adecuados para la fabricación de la preforma de SiC poroso, y los mismos deben considerarse incluidos dentro del alcance de la presente invención.

A continuación, un número sustancial de poros dentro de la preforma de carburo de silicio poroso son rellenados con un precursor líquido de carbono, para producir una preforma de carburo de silicio rellena. El precursor líquido de carbono comprende además un catalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en un catalizador latente, un catalizador activo y sus combinaciones. A continuación, la preforma de carburo de silicio rellena es calentada a una segunda temperatura preseleccionada, para polimerizar el precursor líquido de carbono contenido dentro de la preforma de carburo de silicio rellena, para formar una preforma de carburo de silicio rellena polimerizada. A continuación, la preforma de carburo de silicio rellena polimerizada es calentada a una tercera temperatura preseleccionada, para producir una estructura porosa carbonácea dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso. A continuación, la estructura porosa carbonácea se pone en contacto con silicio en una atmósfera inerte, a una cuarta temperatura preseleccionada y a una primera presión preseleccionada. El silicio se difunde a través de la estructura porosa carbonácea y reacciona con el carbono contenido dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso, para producir carburo de silicio dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso.

Como todavía otra realización de la presente invención, la presente invención incluye, ventajosamente, un procedimiento de producción de un artículo SiC densificado que tiene una forma cercana a la forma final. En esta realización, se proporciona una preforma de carburo de silicio poroso que tiene una porosidad abierta. Preferentemente, la porosidad abierta está en un intervalo de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 60% de porosidad. La preforma de carburo de silicio poroso puede ser formada a partir de un bloque de grafito u otros procedimientos de fabricación adecuados, tal como se describe en la presente memoria. El procedimiento de fabricación preferente para producir la preforma de carburo de silicio poroso es utilizar el procedimiento CVR, tal como comprenderán las personas con conocimientos ordinarios en la materia.

Un número sustancial de poros dentro de la preforma de carburo de silicio poroso son rellenados con un precursor gaseoso de carbono, que se permite que se difunda a largo de la preforma de carburo de silicio poroso y se calienta a una tercera temperatura preseleccionada, para descomponer el precursor gaseoso de carbono y depositar grafito/carbono pirolítico dentro de un número sustancial de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso, para producir una preforma de carburo de silicio rellena. A continuación, la preforma de carburo de silicio rellena se pone en contacto con silicio en una atmósfera inerte, a una temperatura superior al punto de fusión del silicio y a una primera presión. Durante esta etapa, el silicio se difunde a través de la estructura porosa carbonácea y reacciona con el grafito/carbono pirolítico contenido dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso, para producir carburo de silicio dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso. El carburo de silicio denso resultante no tiene esencialmente porosidad abierta o tiene porosidad abierta sustancialmente reducida.

Ejemplo 1

Un bloque de grafito poroso fue producido por Poco Graphite con una porosidad media de aproximadamente el 30%. El bloque de grafito poroso fue mecanizado en recuadros de 0,5 cm x 5,1 cm x 5,1 cm (0,25" x 2" x 2") y barras de 0,6 cm x 1,2 cm x 10,2 cm (0,25" x 0,5" x 4"). A continuación, los recuadros y las barras de grafito poroso fueron calentados a 1.800°C en presencia de gas monóxido de silicio para convertir los recuadros y las barras de grafito poroso en recuadros y barras de carburo de silicio poroso. A continuación, los recuadros y las barras de carburo de silicio poroso fueron impregnados con una mezcla líquida de alilhidropolicarbosilano (AHPCS) y resina fenólica, que, tras una pirolisis, produciría una mezcla sólida de carburo de silicio y carbono. A continuación los recuadros y las barras de carburo de silicio impregnado fueron calentados a una segunda temperatura preseleccionada de 150°C en aire, para polimerizar el precursor de carburo de silicio/carbono. A continuación, los recuadros y las barras fueron calentados adicionalmente en una atmósfera inerte a 1.600°C, para carbonizar el polímero y para producir una mezcla de estructura de carbono y carburo de silicio en el interior de los poros de los recuadros y las barras de carburo de silicio. Este ciclo de impregnación/polimerización/carbonización fue repetido cinco veces más para producir más carburo de silicio y carbono en el interior de los poros de los recuadros y las barras de carburo de silicio. A continuación, los recuadros y las barras

carbonizados fueron infiltrados con silicio líquido a 1.650°C en una atmósfera inerte. El silicio líquido rellenó la porosidad residual de los recuadros y las barras y reaccionó con el carbono, produciendo una nueva fase de carburo de silicio. Una caracterización de las muestras de carburo de silicio densificado, según este ejemplo, resultó en las propiedades mejoradas mostradas en la Tabla 1.

5 **Ejemplo 2**

Un bloque de grafito poroso fue producido por Poco Graphite con una porosidad media de aproximadamente el 30%. El bloque de grafito poroso fue mecanizado en recuadros de grafito poroso de 0,6 cm x 5,1 cm x 5,1 cm (0,25" x 2" x 2") y 0,6 cm x 1,2 cm x 1,2 cm (0,25" x 4" x 4"). A continuación, los recuadros de grafito fueron calentados a 1.800°C en presencia de un gas monóxido de silicio para convertir los recuadros de grafito en recuadros de carburo de silicio. A continuación, los recuadros de carburo de silicio poroso fueron impregnados con una mezcla líquida de alcohol furfurílico catalizado como precursor de carbono y una mezcla de dietilenglicol y trietilenglicol como el agente formador de poros. A continuación, los recuadros de carburo de silicio impregnados fueron calentados a 90°C en aire, para polimerizar el alcohol furfurílico. A continuación, las muestras fueron calentadas adicionalmente en una atmósfera inerte a 1.000°C para evaporar el agente formador de poros y carbonizar el polímero, para producir una estructura de carbono con porosidad interconectada en el interior de los poros de los recuadros de carburo de silicio. Este ciclo de carbonización fue repetido una vez más para producir más carbono en el interior de los poros de los recuadros de carburo de silicio. A continuación, los recuadros carbonizados fueron infiltrados con silicio líquido a 1.650°C en una atmósfera inerte. El silicio líquido rellenó la porosidad residual de los recuadros y reaccionó con el carbono, produciendo una nueva fase de carburo de silicio. A continuación, los recuadros de carburo de silicio denso fueron mecanizados en muestras de ensayo para medir sus propiedades físicas, térmicas y mecánicas. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 3

Un bloque de grafito poroso fue producido por Poco Graphite con una porosidad media de aproximadamente el 30%. El bloque de grafito poroso fue mecanizado en recuadros de 0,6 cm x 5,1 cm x 5,1 cm (0,25" x 2" x 2") y barras de 0,6 cm x 1,2 cm x 10,2 cm (0,25" x 0,5" x 4"). A continuación, los recuadros y las barras de grafito fueron calentados a 1.800°C, en presencia de gas monóxido de silicio, para convertir los recuadros y las barras de grafito en recuadros y barras de carburo de silicio. A continuación, los recuadros y las barras de carburo de silicio poroso fueron calentados a aproximadamente 1.000°C, en presencia de gas metano (CH₄) como precursor de carbono. El gas metano se difundió en el interior de los poros y se descompuso en grafito/carbono pirolítico sólido y gas hidrógeno. El grafito/carbono sólido se depositó en el interior de los poros de los recuadros y las barras de carburo de silicio, mientras que el gas hidrógeno se difundió fuera de los recuadros y las barras de carburo de silicio poroso. Se permitió que este procedimiento continuara hasta que las muestras ganaron aproximadamente un 4-5% en peso. A continuación, los recuadros y las barras carbonizados fueron infiltrados con silicio líquido a 1.650°C, en atmósfera inerte, para convertir el grafito/carbono sólido en carburo de silicio.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

Un bloque de grafito poroso fue producido por Poco Graphite con una porosidad media de aproximadamente el 30%. El bloque de grafito poroso fue mecanizado en recuadros de 0,6 cm x 5,1 cm x 5,1 cm (0,25" x 2" x 2") y barras de 0,6 cm x 1,2 cm x 10,2 cm (0,25" x 0,5" x 4"). A continuación, los recuadros y las barras de grafito poroso fueron calentados a 1.800°C, en presencia de gas monóxido de silicio, para convertir los recuadros y las barras de grafito poroso en recuadros y barras de carburo de silicio poroso. A continuación, los recuadros y las barras de carburo de silicio poroso fueron impregnados con el AHPCS líquido, disponible comercialmente, como precursor de carburo de silicio. A continuación, los recuadros y las barras de carburo de silicio impregnado fueron calentados a aproximadamente 150°C en aire, para polimerizar el precursor de carburo de silicio. A continuación, los recuadros y las barras fueron calentados adicionalmente, en una atmósfera inerte, a 1.600°C, para pirolizar el polímero y convertirlo en una preforma de SiC en el interior de los poros de los recuadros y las barras de carburo de silicio. Este ciclo de impregnación/polimerización/pirólisis fue repetido cinco veces más para producir más carburo de silicio en el interior de los poros de los recuadros y las barras de carburo de silicio. No se necesitó infiltración de silicio en este ejemplo. Una caracterización de las muestras de carburo de silicio densificado según este ejemplo resultó en propiedades mejoradas, tal como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1- Algunas propiedades del carburo de silicio densificado en comparación con la preforma de carburo de silicio poroso

Propiedad	Preforma SiC	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 4
Densidad (g/cm ³)	2,53	3,08	3,05	2,71
Porosidad abierta (%)	18-19	0,3	0,2	2,3
Impureza total (ppm)	5	14	6	30
Resistencia a la flexión MPa (ksi)	147(21,3)	187 (27,1)	269 (39,0)	205 (29,7)
Módulo de Young GPa (msi)	228 (33)	400 (58)	379 (55)	241 (35)
Resistencia a la fractura, K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	2,25	N/A	2,84	N/A
Conductividad térmica (W/m.K)	157	N/A	218	165

5 Como una ventaja de la presente invención, los artículos SiC realizados según una realización de la presente invención, tienen propiedades químicas, mecánicas y térmicas mejoradas, tales como mejor resistencia a la oxidación, mayor resistencia, mejor dureza, mejor conductividad térmica y mejor estabilidad térmica. Como otra ventaja de la presente invención, ni la etapa de carbonización ni la etapa de siliconización resultan en un cambio dimensional global considerable en la preforma de carburo de silicio poroso. Debido a que el tamaño global del artículo no cambia considerablemente, el post mecanizado requerido es mínimo para producir los artículos SiC densos, con forma cercana a la forma final, lo cual reduce el costo de fabricación, en comparación con otros procedimientos convencionales de la técnica anterior, para la producción de un artículo SiC denso.

15 Aunque la invención se ha mostrado o descrito solo en algunas de sus formas, debería ser evidente para las personas con conocimientos en la materia que no está limitada en este sentido, si no que es susceptible a diversos cambios sin alejarse del alcance de la invención. Por ejemplo, pueden usarse varios medios para poner en contacto la preforma de carburo de silicio poroso con el precursor de carbono, o pueden usarse varios procedimientos de producción de la preforma de carbono. Además, pueden usarse otros tipos de agentes formadores de poros cuando se usa un precursor líquido de carbono.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de producción de un artículo SiC densificado, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

a) suministrar una preforma SiC poroso que tenga una porosidad abierta del 10% al 60% en volumen;

b) rellenar un número sustancial de poros dentro de la preforma de carburo de silicio poroso con un precursor de carbono, para producir una preforma de carburo de silicio rellena;

5 c) calentar la preforma de carburo de silicio rellena a una tercera temperatura preseleccionada, para producir una estructura porosa carbonácea dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso; y

10 d) poner en contacto la estructura porosa carbonácea con silicio, en una atmósfera inerte, a una cuarta temperatura preseleccionada y a una primera presión preseleccionada, de manera que el silicio se difunda a través de la estructura porosa carbonácea y reaccione con el carbono contenido dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso, para producir carburo de silicio dentro de los poros de la preforma de carburo de silicio poroso, de manera que el artículo SiC densificado resultante no tenga esencialmente porosidad.

2. Procedimiento según se ha descrito en la reivindicación 1, en el que la cuarta temperatura preseleccionada es superior a aproximadamente el punto de fusión del silicio.

15 3. Procedimiento según se ha descrito en la reivindicación 1, en el que la etapa en la que se pone en contacto la estructura porosa carbonácea con silicio incluye la utilización de silicio seleccionado de entre el grupo que consiste en un gas y un líquido.

4. Procedimiento según se ha descrito en la reivindicación 1, en el que la primera presión preseleccionada es seleccionada de entre el grupo que consiste en la presión atmosférica, alta presión, vacío o vacío parcial.

20 5. Procedimiento según se ha descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el precursor de carbono es un precursor gaseoso de carbono que se deja difundir a lo largo de la preforma de carburo de silicio poroso.

6. Procedimiento según se ha descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de calentamiento de la preforma de carburo de silicio rellena a una segunda temperatura preseleccionada, para polimerizar el precursor de carbono contenido dentro de la preforma de carburo de silicio rellena, de manera que la preforma de carburo de silicio rellena sea una preforma de carburo de silicio rellena polimerizada.

25 7. Procedimiento según se ha descrito en la reivindicación 6, en el que la segunda temperatura preseleccionada está en un intervalo de 70°C a aproximadamente 250°C.

8. Procedimiento según se ha descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el precursor de carbono comprende un precursor líquido de carbono.

30 9. Procedimiento según se ha descrito en la reivindicación 8, en el que el precursor líquido de carbono comprende un alcohol furfurílico.

10. Procedimiento según se ha descrito en la reivindicación 8, en el que el precursor líquido de carbono comprende además un catalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en un catalizador latente, un catalizador activo y sus combinaciones.

35 11. Procedimiento según se ha descrito en la reivindicación 8, en el que el precursor líquido de carbono comprende además un agente formador de poros seleccionado de entre el grupo que consiste en dietilenglicol, polietilenglicol, trietilenglicol, agua y sus combinaciones, y un catalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en un catalizador latente, un catalizador activo y sus combinaciones.

12. Procedimiento según se ha descrito en la reivindicación 8, en el que el precursor líquido de carbono es seleccionado de entre el grupo que consiste en un precursor líquido de SiC-C.

40 13. Procedimiento según se ha descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la tercera temperatura preseleccionada está en un intervalo de aproximadamente 800°C a aproximadamente 1.800°C.

14. Procedimiento según se ha descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de suministro de una preforma de carburo de silicio poroso incluye las etapas de:

a) suministrar un bloque de grafito que tenga una porosidad abierta,

45 b) mecanizar el bloque de grafito en artículos con forma cercana a la forma final; y

c) poner en contacto el artículo de grafito, con forma cercana a la forma final, con monóxido de silicio, a una primera temperatura preseleccionada, para formar una preforma de carburo de silicio poroso.

15. Procedimiento según se ha descrito en la reivindicación 14, en el que la primera temperatura preseleccionada está en un intervalo de aproximadamente 1.400°C a aproximadamente 2.000°C.