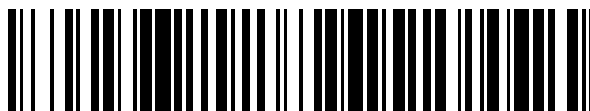


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 440**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/565** (2006.01)

**F24J 2/07** (2006.01)

**C04B 35/626** (2006.01)

**C04B 38/06** (2006.01)

**C04B 38/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2001 E 01960162 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013 EP 1341739**

54 Título: **Material cerámico espumoso de carburo de silicio de celdillas abiertas y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

**04.09.2000 DE 10044656**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**29.01.2014**

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V. (100.0%)  
Hansastraße 27c  
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**ADLER, JÖRG y  
STANDKE, GISELA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 440 440 T3**

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

Material cerámico espumoso de carburo de silicio de celdillas abiertas y procedimiento para su producción

Sector de uso del invento

5 El invento se refiere al sector de los materiales cerámicos y se refiere a unos materiales cerámicos espumosos de carburo de silicio de celdillas abiertas, que se pueden emplear, por ejemplo, como una espuma de carburo de silicio estable frente a altas temperaturas y al choque térmico, p.ej. como quemadores volumétricos, filtros de hollín de motores diesel, elementos de calefacción o receptores de energía solar, y a un procedimiento para su producción.

Estado de la técnica

10 Las espumas de material cerámico de celdillas abiertas se componen de una estructura de material cerámico reticulada tridimensionalmente a base de muchos puentes de material cerámico unidos unos con otros y de celdillas abiertas situadas entre los puentes. El tipo del material cerámico, a base del que están constituidos los puentes, se puede hacer variar y determina unas propiedades esenciales de la espuma. Los materiales cerámicos espumosos de celdillas abiertas se producen principalmente por un procedimiento de moldeado, en el que una estructura de  
15 armazón de celdillas abiertas, p.ej. constituida a base de una espuma de material polimérico o de una espuma de carbono, se reviste con un material cerámico y el substrato original se elimina o bien durante o después de la formación del material cerámico (documento de patente de los EE.UU. US 3 090 094). Una espuma de carburo de silicio es interesante por el hecho de que este material cerámico puede conferir a la espuma unas propiedades especiales, tales como una estabilidad frente a altas temperaturas y a la corrosión, una buena conductibilidad del calor, una dureza, etc.

20 Las espumas cerámicas de celdillas abiertas, constituidas sobre la base de un material cerámico de carburo de silicio, sirven principalmente para la filtración de masas fundidas metálicas, especialmente de fundición gris y de metales no féreos. Para esto se emplea un material cerámico espumoso, cuyos puentes de celdillas se componen de un material cerámico de carburo de silicio, que a su vez se compone de unos granos de carburo de silicio, que están unidos con una fase aglutinante de un aluminosilicato. Este material cerámico resulta por mezclado de un  
25 polvo de carburo de silicio con una arcilla, y/o de dióxido de silicio (p.ej. en forma de un sol de sílice) y óxido de aluminio (documento US 4 885 263). La sinterización se efectúa bajo aire a unas temperaturas situadas en el intervalo de 1.100 °C a 1.400 °C. En este caso se llega a un envolvimiento de los granos de SiC con unos compuestos aluminosilicáticos vítreos o parcialmente cristalinos. Una ventaja de este material cerámico consiste en que durante la sinterización no aparece ninguna contracción o aparece solamente una pequeña contracción.

30 Esto es importante, sobre todo puesto que la espuma, durante la sinterización, presenta un estado, en el que el armazón sustentador de la espuma de polímero ya se ha quemado, pero el material cerámico todavía no se ha sinterizado completamente y por consiguiente no se ha solidificado. Si durante esta fase aparece todavía una contracción adicional, las piezas moldeadas del material cerámico espumoso, especialmente de dimensiones grandes y complejas, presentan una fuerte tendencia a la rotura o a la desintegración. Los materiales cerámicos,  
35 que no se contraen o solamente se contraen escasamente, tienen por regla general una fina porosidad del material cerámico en los puentes. Esta porosidad conduce a una pequeña resistencia mecánica y a una mala estabilidad en el caso del contacto con unos medios corrosivos, cuando ella es accesible para estos medios. Por lo tanto, es ventajoso que se trate de unos poros cerrados. Por el contrario, esta porosidad finísima es ventajosa para la estabilidad frente al choque térmico de un material cerámico (Transactions and Journal of the British Ceramic Society, 90 (1991) 1, página 32 y siguientes).

40 Un carburo de silicio sinterizado se produce mezclando unos polvos muy finos de carburo de silicio (que tienen un tamaño medio de granos < 2 µm) con unas cantidades muy pequeñas de agentes auxiliares de la sinterización (boro/carbono o boro/aluminio/carbono) y éstos se sinterizan a unas temperaturas situadas por encima de 1.800 °C bajo un gas protector o un vacío (documento US 867861). Es posible producir un material cerámico espumoso a  
45 base de este carburo de silicio sinterizado, pero este material cerámico posee en los puentes usualmente sólo una porosidad de < 2 % y como consecuencia de ello no tiene una alta estabilidad frente al choque térmico. En el caso de la sinterización aparece una alta contracción de 15 a 25 %, lo que conduce a una destrucción del material cerámico espumoso al sinterizar, por los motivos más arriba mencionados. La adición de unas pequeñas cantidades de carbono como una parte componente del agente auxiliar de sinterización sirve, en el caso de la sinterización del  
50 carburo de silicio, para efectuar la eliminación del oxígeno presente sobre la superficie de las partículas de polvos de SiC y por consiguiente para la activación de la sinterización.

Crecientemente, sin embargo, se están haciendo importantes también otros usos para los materiales cerámicos espumosos de carburo de silicio, en los cuales los materiales cerámicos están sometidos a unas sollicitaciones todavía más altas en lo que se refiere a la estabilidad frente a las altas temperaturas y al choque térmico, como esto  
55 aparece en el caso de la filtración de masas fundidas metálicas, p.ej. como un quemador volumétrico, un filtro de

hollín de motores diesel, un elemento de calefacción y un receptor de energía solar. En este caso, los materiales cerámicos de SiC aglutinados con aluminosilicatos fallan a unas temperaturas > 1.400 °C por reblandecimiento y descomposiciones como consecuencia de unas reacciones que se producen entre la fase aglutinante y el SiC.

5 En Ceram. Bull. volumen 70, nº 6, 1991, 1025-28 se indica un procedimiento en el que mediante un revestimiento producido por CVD (acrónimo de Chemical Vapor Deposition = deposición química desde la fase de vapor) o CVI (acrónimo de Chemical Vapor Infiltration = impregnación por infiltración química desde la fase de vapor), un carbono de celdillas abiertas es revestido con un material cerámico, entre otros materiales también con SiC. Sin embargo, un material cerámico de SiC-CVD es denso y posee, como consecuencia de esto, una más pequeña estabilidad frente al choque térmico. Otra desventaja más consiste en que el procedimiento es muy complicado y caro y está restringido en lo que se refiere a la uniformidad del revestimiento, en particular en el caso de unas piezas moldeadas conformadas de una manera compleja.

15 Además, según el documento de patente alemana DE 35 40 451 A1 se conocen un filtro espumoso de material cerámico y un procedimiento para su producción, el cual se compone de una estructura cerámica reticulada tridimensionalmente, que está constituida por muchos cordones de un material cerámico, unidos unos con otros y unos poros presentes entre los cordones, teniendo cada uno de los cordones un gran número de poros finos. En este caso, la porosidad aparente es de aproximadamente 20 % y el diámetro de los poros está situado entre 20 y 100 µm. Este filtro espumoso de material cerámico se produce por mezclado de un material cerámico, constituido por óxidos de partículas finas, con agua y con un agente aglutinante y adicionalmente por unas pequeñas partículas a base de un material de carbono. Una espuma se impregna con la barbotina una vez o múltiples veces, el material espumoso se quema y el material cerámico de óxidos se sinteriza a 1.500 °C. Durante la combustión se quema también el material de carbono mediando formación de un gran número de finos poros.

25 Con esta solución del problema se producen unos filtros espumosos de material cerámico para la filtración de masas fundidas metálicas, que presentan un grado de efecto de filtración mejorado. Mediante el gran número de poros finos ininterrumpidos o respectivamente coherentes, se aumenta la magnitud de la superficie eficaz de los cordones de material cerámico para la deposición del material que se ha de filtrar. Este efecto es reforzado cuando se alcanza en el material cerámico un número lo más grande que sea posible de poros relativamente grandes y/o de muchos pequeños poros ininterrumpidos y coherentes.

#### Exposición del invento

30 Una misión del invento es presentar un material cerámico espumoso de carburo de silicio de celdillas abiertas con una mejorada estabilidad frente al choque térmico, en el que los puentes cerámicos tengan el menor número posible de fases secundarias perturbadoras y contengan unos poros cerrados, y se puedan producir con un procedimiento sencillo.

35 El material cerámico de carburo de silicio de celdillas abiertas conforme al invento se compone de una estructura cerámica reticulada tridimensionalmente a base de muchos puentes unidos unos con otros y de unas celdillas abiertas situadas entre los puentes, componiéndose los puentes en lo esencial de un carburo de silicio sinterizado con un volumen de poros de 5 a 30 %, preferiblemente un volumen de poros de 5 - 15 % en cuanto a poros cerrados totalmente o en lo esencial totalmente, con un diámetro medio de poros de < 20 µm, de manera preferida de 1 - 10 µm.

40 De acuerdo con el invento, este material cerámico espumoso de carburo de silicio de celdillas abiertas se produce preparando una mezcla de un polvo grueso de carburo de silicio (con un tamaño medio de granos de 5 a 100 µm; de manera preferida de 10 a 50 µm) y de un polvo fino de carburo de silicio (con un tamaño medio de granos < 2 µm) en la relación de 20:80 a 80:20 % (de manera preferida de 40:60 a 60:40) y de unas cantidades reconocidamente pequeñas de unos aditivos para la sinterización (a base de boro/carbono o de boro/aluminio/carbono) y produciendo a partir de esta mezcla de polvos una suspensión. Con esta suspensión, de acuerdo con unos procedimientos de por sí conocidos, una espuma de celdillas abiertas o una red de celdillas abiertas se reviste, la espuma o la red se seca, el material de la espuma o de la red se elimina y el cuerpo en bruto (= en verde) remanente se sinteriza a unas temperaturas ≥ 1.800 °C bajo un gas protector o un vacío.

45 De manera ventajosa, se pueden emplear unas espumas de poliuretanos o unas redes a base de fibras sintéticas orgánicas o naturales.

50 Estos materiales de espumas o redes se pueden eliminar por combustión, evaporación, corrosión, disolución, etc.

La sinterización se efectúa ventajosamente a unas temperaturas situadas en el intervalo de 1.800 - 2.300 °C, todavía más ventajosamente en el intervalo de 2.000 - 2.150 °C.

Mediante la adición del polvo grueso, la contracción durante la sinterización se disminuye hasta unos valores situados por debajo de 8 % y en los puentes de material cerámico resulta una porosidad cerrada y fina.

5 El diámetro medio de los poros y el volumen de los poros se determinan de acuerdo con el invento mediante unos procedimientos de evaluación que analizan imágenes obtenidas con un microscopio óptico o electrónico en unas secciones pulidas de los materiales cerámicos espumosos de carburo de silicio de celdillas abiertas.

Sin el empleo de unas fases secundarias, la contracción al realizar la sinterización de los materiales cerámicos espumosos de carburo de silicio se hace tan grande que su resistencia mecánica ya no es suficiente para un uso.

10 Mediante la solución del problema conforme al invento se ha conseguido, por un lado, prescindir de fases secundarias y, por otro lado, producir todavía un material cerámico de carburo de silicio suficientemente firme con una mejorada estabilidad frente al choque térmico, que se contraiga solamente en pequeña medida al realizar la sinterización.

Con el fin de obtener un material cerámico espumoso de este tipo, constituyen una ventaja especial un volumen de poros más bien más pequeño (en dirección a 10 - 5 %) y unos poros cerrados relativamente pequeños independientes unos de otros, en el material cerámico (en dirección a un diámetro medio de poros de 10 - 1  $\mu\text{m}$ ).

15 Mejor vía para la ejecución del invento

A continuación el invento se explica con mayor detalle con ayuda de unos Ejemplos de realización.

#### Ejemplo 1

20 Se produce una suspensión cerámica constituida sobre la base de agua. Ésta contiene una distribución bimodal de granos de SiC, producida por mezcla de unos polvos de SiC respectivamente con unos diámetros medios de granos de 1,2 y 18  $\mu\text{m}$  en la relación de 50:50 %; además, 0,6% de (carburo de boro) y 9 % de una resina fenólica soluble en agua (que corresponde a 3 % de carbono después de la pirolisis) como aditivo para la sinterización. La suspensión se ajusta a un contenido de material sólido de 84 %.

25 Para la producción del material cerámico espumoso, un material espumado de poliuretano con una anchura de celdillas de 10 ppi (acrónimo de pores per inch = poros por pulgada) se impregna con la suspensión y a continuación la suspensión en exceso se separa con una centrifugadora. Para una muestra con las dimensiones de 40 x 40 x 25 mm resulta un peso del revestimiento de 20 g. A continuación, el cuerpo se seca y el poliuretano se quema a una temperatura hasta de 600 °C bajo una atmósfera inerte. El armazón de polvo de SiC remanente se sinteriza bajo una atmósfera de argón a una temperatura de 2.100 °C. La muestra, al producirse la sinterización, se contrae linealmente en un 4 %, de manera tal que las dimensiones finales están situadas en 39 x 39 x 24 mm. La carga media de rotura, en el caso de una indentación con un troquel con un diámetro de 20 mm, es de 300 N. Los puentes de material cerámico espumoso contienen aproximadamente 10 % de poros cerrados con un diámetro medio de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ . Después de un calentamiento del material cerámico a 1.000 °C bajo aire, se efectúa un enfriamiento brusco en agua fría. La resistencia mecánica, medida después de ello, es todavía de 285 N.

#### 35 Ejemplo 2

40 Se produce una suspensión de SiC constituida sobre la base de agua. Ésta contiene una distribución bimodal de granos de SiC, producida por mezcla de unos polvos de SiC respectivamente con unos diámetros medios de granos de 1,8 y 54  $\mu\text{m}$  en la relación de 25:75 %; además 0,6 % de (carburo de) boro y 3% de negro de carbono de llama como aditivo para la sinterización. La suspensión se ajusta a un contenido de material sólido de 78 %.

45 Para la producción del material cerámico espumoso, un material espumado de poliuretano con una anchura de celdillas de 45 ppi se impregna con la suspensión y a continuación la suspensión en exceso se exprime a través de un sistema de rodillos. Para una muestra con un diámetro de 83 cm y una altura de 10 cm se establece un peso del revestimiento de 38 g. A continuación, el cuerpo se seca y el poliuretano se quema bajo una atmósfera inerte a una temperatura hasta de 600 °C. El armazón de polvo de SiC remanente se quema bajo argón a una temperatura de 2.130 °C. La muestra se contrae, al realizar la sinterización, linealmente en un 3 %, de manera tal que las dimensiones finales están situadas en un diámetro de aproximadamente 80,5 cm y en una altura de 9,7 cm. Los puentes del material cerámico espumoso contienen aproximadamente 15 % de poros cerrados con un diámetro medio de aproximadamente 12  $\mu\text{m}$ . La carga media de rotura, en el caso de una indentación con un troquel con un diámetro de 20 mm, es de 290 N. Después de un calentamiento del material cerámico a 1.000 °C bajo aire, se efectúa un enfriamiento brusco en agua fría. La resistencia mecánica, medida después de ello, es todavía de 275 N.

**Ejemplo comparativo:**

5 Se produce una suspensión cerámica constituida sobre la base de agua. Ésta contiene un polvo de SiC con un diámetro medio de granos de 1,2  $\mu\text{m}$ , 0,6 % de (carburo de) boro y 9 % de una resina fenólica soluble en agua (que corresponde a 3 % de carbono después de la pirolisis) como aditivo para la sinterización. La suspensión se ajusta un contenido de material sólido de 75 %.

10 Para la producción del material cerámico espumoso, un material espumado de poliuretano con una anchura de celdillas de 45 ppi se impregna con la suspensión y a continuación la suspensión en exceso se exprime a través de un sistema de rodillos. Para una muestra con un diámetro de 83 cm y una altura de 10 cm resulta un peso del revestimiento de 37 g. A continuación, el cuerpo se seca y el poliuretano se quema bajo una atmósfera inerte a una temperatura hasta de 600 °C. El remanente armazón de polvo de SiC se quema bajo argón a una temperatura de 2.120 °C. La muestra se contrae, al realizar la sinterización, linealmente en un 22 %, y después de la sinterización está atravesada en el lado de apoyo con muchas grietas macroscópicas. Los puentes del material cerámico espumoso contienen aproximadamente 2 % de poros cerrados con un diámetro medio < 0,5  $\mu\text{m}$ . La resistencia mecánica de una zona exenta de grietas de la muestra, determinada por indentación con un troquel con un diámetro de 20 mm, es de 332 N. Después de un calentamiento del material cerámico a 1.000 °C bajo aire, se efectúa un enfriamiento brusco en agua fría. La resistencia mecánica media después de esto es solamente de 170 N.

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Material cerámico espumoso de carburo de silicio de celdillas abiertas, que se compone de una estructura cerámica reticulada tridimensionalmente a base de muchos puentes unidos unos con otros y de unas celdillas abiertas situadas entre los puentes, componiéndose los puentes en lo esencial de un carburo de silicio sinterizado con un volumen de poros de 5 a 30 % de poros cerrados totalmente o en lo esencial totalmente con un diámetro medio de < 20 µm.
2. Material cerámico espumoso de carburo de silicio de celdillas abiertas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los puentes tienen un volumen de poros de 5 - 15 % en cuanto a poros cerrados totalmente o en lo esencial totalmente.
- 10 3. Material cerámico espumoso de carburo de silicio de celdillas abiertas de acuerdo con la reivindicación 2, en el que los puentes tienen un volumen de poros de 5 - 10 % en cuanto a poros cerrados totalmente o en lo esencial totalmente.
4. Material cerámico espumoso de carburo de silicio de celdillas abiertas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diámetro medio de los poros en los puentes es de 1-10 µm.
- 15 5. Procedimiento para la producción de un material cerámico espumoso de carburo de silicio de celdillas abiertas de acuerdo con la reivindicación 1, con un volumen de poros de 5 a 30 % en cuanto a poros cerrados totalmente o en lo esencial totalmente con un diámetro medio de < 20 µm en los puentes, en el que un polvo grueso de carburo de silicio y otro polvo fino de carburo de silicio, teniendo el polvo grueso de carburo de silicio un tamaño medio de granos de 5 - 100 µm y teniendo el polvo fino de carburo de silicio un tamaño medio de granos de < 2 µm, se mezclan en la relación de 20 : 80 hasta 80 : 20 partes en común con por lo menos unas cantidades pequeñas en sí conocidas de unos aditivos para la sinterización y a partir de ellos se produce una suspensión, y a continuación una espuma de celdillas abiertas o una red de celdillas abiertas se reviste una vez o múltiples veces con esta suspensión, la espuma o la red se seca, el material de la espuma o de la red se elimina y el cuerpo en bruto remanente se sinteriza a unas temperaturas  $\geq 1.800$  °C bajo un gas protector o un vacío.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que se emplea un polvo grueso de carburo de silicio con un diámetro medio de granos de 10 - 50 µm.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que se emplea una relación del polvo fino al polvo grueso de carburo de silicio de 40 : 60 a 60 : 40 partes.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que como aditivos para la sinterización se emplean boro y carbono o boro, aluminio y carbono.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que una espuma de poliuretano o una red de fibras sintéticas orgánicas o naturales se reviste con la suspensión.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el material de la espuma o de la red se elimina mediante combustión, evaporación, corrosión o disolución.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el cuerpo en bruto se sinteriza a unas temperaturas situadas en el intervalo de 1.800 a 2.300 °C, de manera preferida de 2.000 a 2.150 °C.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que se emplea agua como agente de suspensión.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que se ajusta una contracción < 8 %.