

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 772**

51 Int. Cl.:

B01D 1/18 (2006.01)

C04B 35/565 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2012 PCT/EP2012/070264**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053892**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2012 E 12772326 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2766323**

54 Título: **Método para confeccionar un producto cerámico denso a base de SiC**

30 Prioridad:

13.10.2011 NO 20111389

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

04.11.2016

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN CERAMIC MATERIALS A.S.
(100.0%)**

**P.O. Box 113
4791 Lillesand, NO**

72 Inventor/es:

**JOHANNESSEN, VIDAR y
MOSBY, JOSTEIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 588 772 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

Método para confeccionar un producto cerámico denso a base de SiC

5 La presente invención se refiere al campo de los materiales densos confeccionados esencialmente a partir de carburo de silicio (SiC), en particular confeccionados mediante un método de sinterización sin presión que inicia a partir de gránulos moldeados a base de carburo de silicio.

Más particularmente, la invención se refiere a un método para fabricar gránulos homogéneos a base de SiC que pueden utilizarse para la fabricación de un producto de material denso con cualquier forma, mediante un proceso de sinterización sin presión.

10 Dicho cuerpo o elemento puede utilizarse en particular en el campo de los compuestos, monolíticos o cerámicas avanzadas, tal como, por ejemplo, componentes de hornos, de motores o turbinas, accesorios para hornos, detonadores, ladrillos, placas o tubos de bloque, componentes resistentes al desgaste y/o resistentes a la corrosión, en particular para aplicaciones químicas o metalúrgicas.

15 Las cerámicas o materiales refractarios confeccionados a partir de carburo de silicio obtenidos mediante sinterización a temperatura elevada se utilizan cada vez más en aplicaciones donde su inercia química elevada y su capacidad elevada de refracción les permiten resistir niveles elevados de tensión mecánica o tensión termomecánica.

20 Se conoce que las propiedades de los cuerpos sinterizados dependen en gran medida de la naturaleza de los polvos iniciales utilizados para la fabricación de los cuerpos sinterizados mediante procesos de pulvimetalurgia. Por ejemplo, para la sinterización sin presión de una mezcla de carburo de silicio y carburo de boro o carbono y boro, se considera en gran medida que es absolutamente necesaria la mezcla inicial de algunos polvos iniciales muy finos. Los polvos deben cumplir con determinados requisitos no sólo con respecto al tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula, sino también con respecto al contenido de impurezas. Dichos polvos deben ser pasibles de sinterización en una medida determinada y deben carecer sustancialmente de sustancias externas que puedan interferir con el proceso de sinterización o llevar a la existencia de sustancias externas no deseadas en el cuerpo sinterizado terminado.

30 Los polvos de carburo de silicio utilizados en el método de la presente generalmente se producen mediante el proceso Acheson. Este proceso se utiliza en gran medida para preparar carburo de silicio pasible de sinterización, por razones económicas y debido su accesibilidad. Debido a las temperaturas elevadas de fabricación necesarias en el proceso, el carburo de silicio producido mediante el proceso Acheson consiste principalmente en la modificación alfa más estable desde el punto de vista termodinámico.

Por lo tanto, los polvos de carburo de silicio pueden obtenerse con la finura necesaria mediante una pulverización intensiva de granos compactos obtenidos a partir de la producción de SiC industrial.

Se describieron anteriormente diversos métodos para la fabricación de cuerpos a partir de gránulos a base de carburo de silicio mediante el uso de un proceso de sinterización sin presión:

35 La publicación US 2003/195122 (también denominada en el presente documento "US-122") describe un procesamiento de cerámicas mediante el uso de gránulos para fabricar un cuerpo cerámico de SiC que comprende auxiliares de compuestos de carbono y compuestos de boro como auxiliares de sinterización. Se produce sin presión un compuesto de SiC según US-122, el cual es útil en aplicaciones de trituración. Las etapas para producir el cuerpo compuesto incluyen formar una mezcla de carburo de silicio con gránulos precursores que producen un carbono alotrópico sin aglutinante, y luego dar forma a la mezcla y calentarla para obtener el cuerpo sinterizado deseado.

40 No obstante, el nivel de carbono en los gránulos y en el producto terminado según el presente documento es muy elevado. El cuerpo compuesto final de SiC según US-122 comprende gránulos de carbono alotrópico con un tamaño de 5-500 micrómetros, lo que comprende hasta 35 % del peso total. No obstante, dicha cantidad de carbono libre produce propiedades mecánicas débiles en el cuerpo compuesto final.

45 US 2006/0019816 (también denominada en el presente documento "US-816") describe también un proceso similar, en el que la suspensión se prepara al moler, de forma simultánea, materia prima de SiC y gránulos compuestos que contienen carbono no grafitico con un aglutinante que produce carbono. El uso adicional de partículas de carburo de boro submicrométricas se menciona como un auxiliar de sinterización adicional en el proceso de autosinterización sin presión, en una concentración de 0,5 a 2,0 % en peso. Una vez más, debido a su gran cantidad de carbono libre residual y el tamaño de las partículas de carbono residual, los cuerpos finales obtenidos a partir del proceso descrito no muestran una resistencia elevada a la tensión mecánica.

55 US 4 756 482 describe un proceso para la fabricación de un polvo pasible de sinterización que comprende carburo de silicio y/o carburo de boro, donde dicho proceso comprende: (a) formar una suspensión acuosa que comprende carburo de silicio y carburo de boro; (b) introducir en dicha suspensión acuosa al menos un tensioactivo y al menos un antioxidante que se selecciona del grupo que consiste en antioxidantes de fenol y antioxidantes de arilamina; (c)

pulverizar la suspensión acuosa que comprende carburo de silicio y/o carburo de boro, el tensioactivo y antioxidante, mediante lo cual se forma un polvo molido; (d) poner en contacto el polvo molido con una solución acuosa que comprende hidróxido de potasio; y (e) recuperar el polvo molido de la solución acuosa.

5 Por lo tanto, se necesita un método que lleve a la fabricación de productos o cuerpos formados por un material denso obtenido mediante una sinterización sin presión de gránulos compuestos esencialmente por SiC, pero que presenta una resistencia mecánica elevada.

10 Se descubrió mediante los experimentos llevados a cabo que es posible obtener gránulos con carbono libre agotado (es decir, que comprenden menos de alrededor de 2,5 % en peso de carbono libre), lo que puede llevar a productos a base de SiC con resistencia mecánica elevada mediante la técnica de sinterización sin presión, siempre y cuando la dispersión del compuesto de boro dentro de los gránulos cumpla algunas condiciones muy específicas. Por "resistencia mecánica elevada" se entiende una resistencia de al menos 550 MPa según se mide mediante una prueba de flexión de 4 puntos según el estándar ASTM C1161-02.c.

15 Se descubrió, más particularmente, que las partículas de boro tienden a aglomerarse en los gránulos y, además, que solo puede lograrse una resistencia mecánica elevada del producto final (es decir, el producto obtenido mediante la sinterización sin presión de los gránulos) si pueden evitarse, en determinada medida, los aglomerados del compuesto que contiene boro, más particularmente partículas de B₄C, dentro de los gránulos.

Los experimentos realizados muestran, más particularmente, que dicho tipo de gránulos solo puede obtenerse mediante el uso de un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 20 - pulverizar de manera conjunta, típicamente en una suspensión a base de agua, una mezcla de un polvo de SiC y un polvo de B₄C, donde cada polvo inicial tiene una distribución seleccionada de tamaño de partícula inicial;
- implementar la pulverización conjunta hasta lograr una distribución seleccionada de tamaño de partícula de la mezcla global,
- tratar químicamente la mezcla para extraer el contenido de impureza provocado por los materiales en bruto y la pulverización conjunta, tal como aluminio, hierro, sílice y silicio metálico,
- 25 - mezclar la suspensión resultante de la mezcla de polvo de SiC/B₄C con un precursor de carbono, el cual es una resina que contiene carbono, preferiblemente con un aglutinante temporal y posiblemente un lubricante,
- secar la mezcla resultante por atomización para generar dichos gránulos.

30 Los cuerpos o elemento según la invención se obtienen además mediante la sinterización sin presión, en una atmósfera no oxidante, que comienza a partir de los gránulos moldeados anteriores en las formas necesarias y a una temperatura de sinterización dentro del intervalo de 2000 °C a 2400 °C, preferiblemente de 2000 °C a 2200 °C.

Más precisamente, la invención se refiere primero a un proceso para la obtención de gránulos útiles para la fabricación de un producto sinterizado a base de carburo de silicio, que comprende las siguientes etapas:

- 35 a) mezclar un primer polvo de partículas de carburo de silicio SiC, cuyo diámetro promedio d₅₀ es de 2 micrómetros o más de 2 micrómetros con un segundo polvo de partículas de compuesto de boro, más particularmente partículas de carburo de boro, cuyo diámetro promedio d₅₀ también es de 2 micrómetro o más de 2 micrómetros, donde el contenido de partículas de SiC es superior a 90 % en peso de dicha mezcla en polvo,
- b) mezclar de forma conjunta la mezcla de partículas de compuesto de boro y SiC hasta que el diámetro promedio general D₅₀ de las partículas resultantes sea de 0,3 a 1 micrómetros,
- c) tratar químicamente la mezcla al menos mediante una solución base tal como NaOH y luego lavado ácido,
- 40 d) mezclar la mezcla en polvo proveniente de la etapa c) con 1 a 10 % en peso, en función del contenido de carburo de silicio, de una resina que contiene carbono, preferiblemente con un aglutinante temporal cuya miscibilidad en agua es preferiblemente mayor que 10:50 y, posiblemente, un lubricante,
- e) secar la mezcla resultante de la etapa d) por atomización para generar dichos gránulos.

45 El tratamiento químico de la etapa c) se implementa para quitar residuos de los materiales en bruto y pulverización conjunta, y para que la cantidad total de impurezas sea inferior a 2 % en peso, en función del contenido de carburo de silicio. Por impurezas se entienden las cantidad bajas remanentes de metal de Silicio (Si), sílice (SiO₂), hierro (Fe) y Aluminio (Al) que se ubican principalmente en la superficie de los granos.

50 En particular, la cantidad de Hierro medida a través del análisis de ICP ("espectroscopía de masa por plasma de acoplamiento inductivo" según XP ENV 955-4 (1997) es preferiblemente menor que 150 ppm y el sílice libre medido mediante ANSI B74.15-1992-(R2007) es menor que 1,5 %.

La miscibilidad en agua de la resina que contiene carbono según la invención es preferiblemente mayor que 10:100.

Por "miscibilidad en agua" se entiende la solubilidad de la resina en agua. La determinación de la miscibilidad en agua se mide según la presente invención mediante el método de evaluación estándar ISO8989- "Resinas fenólicas líquidas - Determinación de la miscibilidad en agua".

5 Un polvo está compuesto por granos o partículas como sustancias sólidas individuales. De forma convencional, el "diámetro o tamaño de partícula promedio", denominado "D₅₀" de un polvo es el tamaño en micrones para el cual el 50 % en volumen de los granos o partículas tiene un tamaño de D₅₀ o más, y el 50 % en volumen de los granos tiene un tamaño estrictamente menor que D₅₀. Dicho D₅₀ se obtiene a partir de la curva de distribución granulométrica acumulada de los tamaños de los granos del polvo, que se aplica a la curva de distribución granulométrica medida típicamente mediante un método de dispersión y difracción de láser, lo que proporciona:

- sobre la ordenada, porcentajes tales que el porcentaje de p % representa la fracción del polvo que posee p %, en volumen, de granos de mayor tamaño; y
- a lo largo de la abscisa, los tamaños de grano D_p, donde D_p es el tamaño de grano más pequeño posible en la fracción de polvo representada por el porcentaje p % a lo largo de la abscisa.

15 Se proporcionan en las reivindicaciones adjuntas otras realizaciones preferidas del presente proceso según la presente invención.

La presente invención se refiere también a los gránulos de compuesto antemencionados que pueden obtenerse mediante el proceso que antecede. Los gránulos se forman mediante una parte inorgánica que comprende esencialmente partículas de carburo de silicio y partículas de compuesto de boro, tal como carburo de boro B₄C y mediante una parte orgánica que comprende al menos una resina que contiene carbono, donde las partículas inorgánicas se dispersan en dicha resina. Los gránulos según la invención comprenden las siguientes características:

- un tamaño promedio de 20 a 2000 micrones,
- un contenido de carburo de silicio (SiC) mayor que 80 % en peso y menor que 95 % en peso,
- 25 - un contenido de carbono libre máximo de 3 % en peso,
- un contenido de boro de 0,5 a 3 % en peso,
- donde dicho boro se dispersa en los gránulos, de forma que el compuesto de boro emerja dentro de la resina como aglomerados cuyo diámetro equivalente es, como máximo, 5 micrómetros.

Según realizaciones preferidas de los gránulos:

- 30 - El tamaño promedio de los gránulos es preferiblemente de 50 a 1000 micrones, o incluso preferiblemente de 80 a 300 micrómetros.
- El contenido de carburo de silicio (SiC) es mayor que 85 % en peso y, más preferiblemente, mayor que 88 % en peso.
- El contenido de carburo de silicio (SiC) es menor que 95 % e incluso menor que 92 % en peso.
- 35 - El contenido de carbono libre es, como máximo, 2,5 % en peso.
- El contenido de Fe total es menor que 100 ppm en peso, en función del contenido de SiC.

Por "tamaño promedio del gránulo de compuesto" se entiende el valor promedio entre las dimensiones mínimas y máximas del gránulo. Estas dimensiones pueden medirse de forma clásica mediante observaciones ópticas y análisis de imágenes.

40 Por "carbono libre" se entiende el carbono que no se acopla en un enlace químico fuerte dentro de una estructura cristalina tal como en las partículas de SiC o B₄C, por ejemplo. Significa, principalmente, dentro de los gránulos de la presente, el carbono que se origina a partir de la resina y los aglutinantes temporales o lubricantes. Este carbono libre se mide según el estándar ANSI 74-15-1992-(R2007).

45 El diámetro equivalente de los aglomerados que comprenden compuestos de Boro se determina de la siguiente forma: Un microscopio de escaneo electrónico toma posteriormente fotografías de las secciones transversales de los gránulos con la finalidad de evaluar una muestra que represente la población de gránulos. Se identifican las manchas o aglomerados de Boro gracias a la técnica de EDS (espectrometría de dispersión de energía, por sus siglas en inglés). De esta forma, las imágenes en bruto de los gránulos se procesan mediante una técnica conocida, de forma que se eliminan de las fotografías los píxeles de ruido. El diámetro equivalente de los aglomerados que comprenden compuestos de Boro se mide mediante el uso de software convencional de imágenes. El diámetro

equivalente D_i es el diámetro del disco D con un área igual al área A_p de un aglomerado S , tal como se detecta en fotografías de corte transversal de los gránulos.

Se proporcionan en las reivindicaciones adjuntas otras realizaciones preferidas de los gránulos según la presente invención.

- 5 La presente invención se refiere también al producto fabricado mediante un tratamiento de calor sin presión de los gránulos antemencionados, con una temperatura de sinterización de 2000 a 2400 °C, preferiblemente de 2000 a 2200 °C.

10 Favorablemente, el tamaño promedio D_{50} de las partículas del primer polvo de SiC y del segundo polvo de carburo de boro (preferiblemente B_4C , pero no se limita al mismo) se encuentra en el orden de los 4 micrómetros, por ejemplo de 3 a 5 micrones, pero es posible según la invención el uso de partículas más gruesas. Aun dentro del alcance de la invención, el tamaño promedio de las partículas del primer polvo de SiC y del segundo polvo del compuesto de boro (B_4C) puede encontrarse, por ejemplo, en el orden de pocas decenas de micrones, o incluso en el orden de pocos micrones, especialmente de 3 a 30 micrones.

15 Según una ventaja del presente proceso, es necesario el uso de un polvo de B_4C relativamente grueso con partículas con un d_{50} mayor que varios micrones. Esto es muy favorable desde el punto de vista económico, debido a que el polvo más fino es muy costoso. Por otro lado, se produjeron mayores niveles de oxígeno como impurezas en la mezcla final cuando se mezclaron partículas más finas de B_4C con las partículas de SiC. La extracción de este oxígeno libre requiere entonces un tratamiento químico exhaustivo y/o una adición sustancial del compuesto de carbono (a través de resinas y aditivos orgánicos que contienen carbono como aglutinantes o lubricantes) con la finalidad de vaporizar sílice durante la etapa final de sinterización. Se aumenta, por lo tanto, el riesgo de defectos en el producto cerámico.

20 La pulverización conjunta de las partículas de SiC y B_4C según la invención (etapa b) se lleva a cabo preferiblemente en un molino de atrición, aunque puede utilizarse también cualquier otra técnica conocida. Muy importante, se continúa la pulverización conjunta hasta que el valor d_{50} de las partículas mixtas se encuentre entre 0,3 y 1 micrómetros y, más particularmente, alrededor de 0,5 micrómetros, por ejemplo, de 0,4 a 0,6 micrómetros. Se ha descubierto que respetar este intervalo particular de tamaño de partícula aparenta ser esencial para lograr las propiedades mecánicas del producto sinterizado final. Se descubrió que si el tamaño promedio de las partículas se encuentra fuera del intervalo que antecede (es decir, es mayor o menor), las propiedades mecánicas del producto final son mucho menores.

30 El tratamiento químico según la presente invención (etapa c) implica el uso de un ácido de Bronsted, tal como el ácido sulfúrico H_2SO_4 luego del tratamiento con una solución básica.

Preferiblemente, se calienta primero una suspensión acuosa del polvo del compuesto de boro y SiC a una temperatura cercana a los 80 °C, luego se agrega primero un compuesto básico tal como NaOH y después se utiliza el compuesto ácido para disminuir el pH.

35 Luego la suspensión se filtra por prensado. Se igualan las condiciones de la etapa c) de forma que la cantidad de impurezas (que comprenden metal de Silicio (Si); sílice (SiO_2); metal ferroso (Fe) y metal de aluminio (Al) superficial) sea menor que 2 % en peso y, más preferiblemente, menor que 1 % en peso, en función del contenido de carburo de silicio.

40 Típicamente, la resina que contiene carbono utilizada para la fabricación de los gránulos durante la etapa d) es preferiblemente una resina fenólica y, más preferiblemente una resina fenólica de tipo resol.

La concentración de la resina que contiene carbono se encuentra preferiblemente en el intervalo de 2 % a 10 % en peso, en función del contenido de carburo de silicio y, más preferiblemente, en el intervalo de 3 % a 8 % en peso.

45 También puede utilizarse cualquier resina que incluya cualquier precursor de carbono adecuado, tal como un compuesto orgánico que contenga carbono (por ejemplo, resina fenólica) y carbono elemental (negro de carbono o grafito) dentro del alcance de la presente invención. El compuesto orgánico que contiene carbono forma carbono cuando se cocina a temperaturas de hasta alrededor de 1.000 °C. Más preferiblemente, el precursor de carbono se descompone a una temperatura dentro del intervalo de alrededor de 100 °C a alrededor de 900 °C. Los ejemplos de dichos precursores de carbono incluyen resinas fenólicas, más particularmente resinas fenólicas de tipo resol y productos de condensación de fenolformaldehído de resinas fenólicas.

50 Entre todos los que pueden utilizarse, se prefieren según la invención las resinas fenólicas de tipo resol, debido a que se midieron resistencias muy elevadas en el producto final, cuando se eligieron inicialmente dichas resinas como el producto que contenía carbono. Además, dichas resinas pueden presentar una solubilidad en agua muy elevada. Los inventores descubrieron que una solubilidad elevada en agua, en el sentido descrito anteriormente, produce una mayor dispersión de carbono en los gránulos formados.

55 También se utiliza de preferencia un aglutinante temporal durante la etapa d) para facilitar el proceso de

- compactación del polvo. El aglutinante se elige de entre compuestos orgánicos tales como alcohol polivinílico, resina acrílica, monoetilenglicol y polietilenglicol. La concentración de este aditivo se encuentra en el intervalo de 0,5 % a 8 % en peso, en función del contenido de carburo de silicio, preferiblemente de 2 % a 6 % en peso. Podrían utilizarse en la etapa d) otros aditivos de procesamiento tales como lubricantes o agentes humectantes, en particular ácido esteárico y/o ácido oleico.
- Los polvos inorgánicos (SiC y el compuesto de boro) y los aditivos orgánicos se mezclan preferiblemente con una mezcladora intensiva.
- Típicamente, la etapa e) para la obtención de los gránulos puede implementarse de preferencia mediante atomización u otro proceso que implica una pulverización a través de al menos una boquilla de la mezcla resultante de la etapa d) dentro de un recipiente hacia el interior del cual se sopla un chorro de aire caliente o gas inerte a presión, de forma que se obtengan de forma uniforme los gránulos formados por agregados de los distintos granos de polvo de cerámica recubiertos con los productos orgánicos.
- El moldeado del producto final que inicia a partir de los gránulos se realiza de preferencia de forma tal que se formen objetos de diversas formas según cualquier técnica conocida, por ejemplo, mediante prensado, extrusión, vibración y/o moldeo, mediante fundición (bajo presión u otro), por ejemplo, en un yeso poroso o molde de resina. El tamaño de los gránulos se adapta al espesor del objeto a formar según las técnicas que se utilizan en la actualidad, de forma que se garanticen las propiedades de resistencia mecánica y de aspecto necesarias para la aplicación deseada.
- Se lleva a cabo un tratamiento de calor del producto formado con la final de carbonizar los productos orgánicos (resina y aglutinantes o lubricantes). El tratamiento de calor se realiza de preferencia en una atmósfera no oxidante, preferiblemente Argón y a una temperatura preferiblemente menor que 1000 °C, de forma que se garantice una resistencia mecánica suficiente antes del proceso de sinterización y para evitar una oxidación no controlada del SiC.
- El tratamiento de calor comprende o se encuentra seguido por una etapa de sinterización que se lleva a cabo sin presión adicional a temperatura elevada; dicho de otra forma, a una temperatura mayor que 2000 °C pero menor que 2400 °C para evitar la descomposición del SiC, de preferencia entre 2000 °C y 2200 °C. Preferiblemente, dicho tratamiento de calor se lleva a cabo en una atmósfera no oxidante, por ejemplo, Argón.
- Las ventajas antemencionadas se ilustran mediante los ejemplos no taxativos que figuran a continuación, que ilustran determinadas realizaciones de la invención. Los siguientes ejemplos permiten que se realice una comparación con los productos obtenidos según la técnica previa y procesos comparativos.
- Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):
- Se pulveriza un lote en bruto de una mezcla de 98,8 % en peso de un polvo de carburo de silicio y 1,2 % en peso de un polvo de carburo de boro en un molino de atrición convencional en una suspensión a base de agua. El diámetro promedio D_{50} de ambos polvos iniciales es de alrededor de 4 micrómetros. Se continúa el proceso de pulverización conjunta durante cinco días, de forma que el tamaño de partícula proceso de la mezcla de partículas disminuya a 0,5 micrómetros.
- La mezcla resultante de polvo en suspensión (50 % en peso de agua) se somete luego a un tratamiento químico para extraer las impurezas y los residuos de atrición. El tratamiento comprende un calentamiento inicial a 80 °C de la mezcla que luego se trata primero con una solución básica de NaOH y segundo con una solución ácida de H_2SO_4 para disminuir el pH.
- Luego del tratamiento químico, se filtra la suspensión resultante.
- El tamaño de partícula D_{50} resultante se mide con el analizador de partícula por difracción (Malvern) antes de la mezcla con la resina y otros compuestos orgánicos.
- Se agrega a la suspensión una composición orgánica de una resina fenólica y polietilenglicol (PEG) y aglutinantes de PVA. Se agrega el lubricante. Se mezcla todo de forma intensiva mediante el uso de una mezcladora de alto cizallamiento.
- La resina fenólica líquida a base de agua es una resina de tipo resol Bakelite® PF0435 FW01 proporcionada por Hexion. Esta resina utilizada para este ejemplo tenía una miscibilidad en agua de 10:150 medida según el estándar ISO 8989. La medición de la resina se realizó justo antes de la mezcla.
- Luego se obtienen gránulos a partir de la composición resultante mediante secado por atomización con un aparato atomizador. La barbotina resultante puede ajustarse a un pH de 8-8,5 al agregar una solución de hidróxido de sodio antes del secado por atomización. Este intervalo específico de pH permite obtener la viscosidad óptima de la barbotina. La barbotina se atomiza en la cámara de la secadora por atomización mediante un sistema de boquillas a presión que funciona a aproximadamente 60 bar. La boquilla de presión tiene un diámetro de 0,5 mm. Se ajusta levemente la presión hacia arriba o hacia abajo para llegar al tamaño promedio D_{50} deseado de 100 micrones para los gránulos. La temperatura de salida de la secadora por atomización industrial se configura de forma tal que la

humedad residual de los gránulos se encuentre entre 0,5-1 %. La temperatura de entrada se ajusta automáticamente mediante el programa para mantener la temperatura de salida deseada. La temperatura de salida normalmente se encuentra en el intervalo de 50-60 °C, y la temperatura de entrada 150-170 °C.

5 Los gránulos producidos tienen una forma virtualmente esférica y tienen un tamaño promedio de alrededor de 100 mm.

Se analizaron los gránulos y sus características internas se resumen en la tabla 1 que figura a continuación, junto con los parámetros del proceso principal que llevan a su fabricación.

10 Los gránulos se caracterizan mediante una dispersión específica de las partículas de B₄C de estos. Más particularmente, las fotografías del microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de los gránulos no mostraron aglomerados de partículas de B₄C con un tamaño (diámetro equivalente) mayor que 2 micrómetros.

Finalmente, se le dio forma a los gránulos para formar azulejos. Los azulejos se calentaron a 2110 °C y los azulejos calentados se cortaron en barras con dimensiones de aproximadamente 3,2 mm x 4,2 mm x 47 mm.

Luego las barras se mecanizaron lo más cerca posible de 3 mm x 4 mm x 45 mm con 600 grits y después resultaron adecuadas para la evaluación de resistencia.

15 Las propiedades mecánicas de las barras resultantes del material denso de SiC se midieron mediante el uso de una prueba de resistencia a la flexión en frío de cuatro puntos según el estándar ASTM C1161-02.c.

Las condiciones generales del ejemplo 1 y los resultados principales de las pruebas se informan en las tablas 1 y 2 que figuran más adelante. Las pruebas demostraron que la resistencia mecánica del producto final es de alrededor de 575 MPa.

20 Tabla 1

Procesamiento de gránulos	
pulverización conjunta de B ₄ C + polvo de SiC y B ₄ C + polvo	1,2 % de B ₄ C (D ₅₀ de alrededor de 4 micrones) + 98,8 % de SiC (D ₅₀ alrededor de 4 micrones) 5 días de pulverización conjunta
Tratamiento químico para extraer Si, SiO ₂ , Fe y Al	-Primero se calienta a 80 °C con NaOH - luego se trata con H ₂ SO ₄
Limpieza luego del tratamiento químico	Prensa de filtro para filtrar y lavado con agua hasta que el pH llega a 7
Proceso de mezclado	Se utiliza una mezcladora de alto cizallamiento para mezclar la suspensión de SiC/B ₄ C con la resina, lubricante y aglutinantes temporales
Características de los gránulos	
SiC (% en peso)	89,5 %
Compuesto de boro (% en peso)	0,9 % de B ₄ C
Tamaño de partícula	D ₅₀ de alrededor de 0,5 micrones
Resina (% en peso)	5,4 % de resina fenólica, miscibilidad en agua 10:150
Aglutinantes temporales (% en peso)	0,9 % de PEG 400 + 1,8 % de PEG 1500 + 0,9 % de PVA
Lubricante (% en peso)	0,6 % de aceite
Medición de carbono residual según ANSI- B74-15-1992-R2007	2,0%
Densidad a granel de los gránulos del polvo	0,80 g/cc
Tamaño promedio de los gránulos	100 micrómetros
Dispersión de B ₄ C medida mediante EDS y SEM sobre los gránulos	El tamaño de los aglomerados del compuesto de boro por debajo de 2 micrómetros

Tabla 2

Fabricación del producto de cerámica sinterizada		
Moldeo		Prensado en seco
Método de sinterización		Sinterización sin presión
Carbonización y sinterización	Temperatura de calentamiento (°C) atmósfera de calentamiento	2110 Argón
Características del producto de cerámica sinterizada		
Densidad		99,1 %
Porosidad		0,90 %
Resistencia a la flexión en frío de 4 pts (MPa)		575

Ejemplo 2 (comparativo):

5 Se implementó el mismo procedimiento descrito anteriormente, salvo que la resina fenólica utilizada presenta una miscibilidad baja en agua. La resina esta vez tiene una miscibilidad baja en agua de 10:20, tal como se mide según el estándar ISO 8989.

10 Luego de la granulación, aun con el uso del mismo procedimiento anterior, se formaron azulejos con la misma forma, se sinterizaron como producto denso y finalmente se evaluaron las barras para determinar de forma similar su resistencia a la prueba de resistencia a la flexión en frío de cuatro puntos. El producto final presenta propiedades menores de resistencia mecánica que las medidas para el ejemplo 1. Más precisamente, las pruebas demostraron que la resistencia mecánica se encuentra alrededor de 450 Mpa con una tasa de porosidad de 3 %.

No obstante, las fotografías del microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de los gránulos mostraron aglomerados de partículas de B₄C con un tamaño (diámetro equivalente) similar en comparación con el ejemplo 1.

15 Ejemplo 3 (comparativo):

Se implementó el mismo procedimiento descrito para el ejemplo 2, salvo que las partículas de B₄C no se pulverizaron de forma conjunta con las partículas de SiC. Las partículas de B₄C se agregaron a las partículas de SiC durante la etapa de mezclado d) junto con la resina, el aglutinante y el lubricante.

20 Luego de la granulación, aun con el uso del mismo procedimiento anterior, se formaron azulejos con la misma forma, se sinterizaron como producto denso y finalmente se evaluaron las barras para determinar de forma similar su resistencia a la prueba de resistencia a la flexión en frío de cuatro puntos. El producto presenta propiedades mecánicas deficientes en comparación con el del ejemplo 1. Más precisamente, las pruebas demostraron que la resistencia mecánica no supera 380 Mpa con una porosidad de 4 %.

25 Las fotografías del microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de los gránulos mostraron aglomerados de partículas de B₄C con un tamaño (diámetro equivalente) mayor que 10 micrones, es decir, mayor en comparación con los ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 4 (comparativo):

Se implementó el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 2, salvo que el tamaño promedio de las partículas de SiC durante la pulverización se redujo únicamente a 1,5 micrones en vez de a 0,5 micrones.

30 Luego de la granulación, aun con el uso del mismo procedimiento anterior, se formaron azulejos con la misma forma, se sinterizaron como producto denso y finalmente se evaluaron las barras para determinar de forma similar su resistencia a la prueba de resistencia a la flexión en frío de cuatro puntos. El producto presenta propiedades mecánicas más deficientes en comparación con el ejemplo 3. Más precisamente, las pruebas demostraron que la resistencia mecánica no supera 280 Mpa con una porosidad de 6%.

35 Las fotografías del microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de los gránulos mostraron aglomerados de partículas de B₄C con un tamaño (diámetro equivalente) mayor que 10 micrones.

Ejemplo 5 (comparativo):

Se implementó el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, salvo que la cantidad de resina se aumentó hasta

un 20 % de resina en vez de 5,4 %. Se midió el carbono libre después de la granulación en alrededor de 8 % en vez de 2,0 % para el ejemplo 1.

5 Luego de la granulación, aun con el uso del mismo procedimiento anterior, se formaron azulejos con la misma forma, se sinterizaron como producto denso y finalmente se evaluaron las barras para determinar de forma similar su resistencia a la prueba de resistencia a la flexión en frío de cuatro puntos. El producto presenta propiedades mecánicas muy deficientes en comparación con el ejemplo 1. Más precisamente, las pruebas demostraron que la resistencia mecánica no supera 250 Mpa con una porosidad de 4 %.

Las fotografías del microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de los gránulos mostraron aglomerados de partículas de B₄C con un tamaño (diámetro equivalente) menor que 2 micrones.

10 Ejemplo 6 (comparativo):

Se implementó el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, salvo que se aumentó la cantidad de B₄C hasta 5 %, que corresponde a un contenido de alrededor de 4,5 % en peso de B₄C en los gránulos. Luego de la pulverización conjunta, el tamaño de partícula promedio de la mezcla de partículas es el mismo que para el ejemplo 1.

15 Luego de la granulación, aun con el uso del mismo procedimiento anterior, se formaron azulejos con la misma forma, se sinterizaron como producto denso y finalmente se evaluaron las barras para determinar de forma similar su resistencia a la prueba de resistencia a la flexión en frío de cuatro puntos. El producto presenta propiedades mecánicas mucho menores en comparación con el ejemplo 1. Más precisamente, las pruebas demostraron que la resistencia mecánica no supera 420 Mpa con una porosidad de 5 %.

20 Las fotografías del microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de los gránulos mostraron aglomerados de partículas de B₄C con un tamaño (diámetro equivalente) menor que 2 micrones.

Ejemplo 7 (comparativo):

Se implementó el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, salvo que se aumentó la cantidad de B₄C hasta 10 %, que corresponde a un contenido de alrededor de 9% en peso de B₄C en los gránulos. Luego de la pulverización conjunta, el tamaño de partícula promedio de la mezcla de partículas es el mismo que para el ejemplo 1.

25 Luego de la granulación, aun con el uso del mismo procedimiento anterior, se formaron azulejos con la misma forma, se sinterizaron como producto denso y finalmente se evaluaron las barras para determinar de forma similar su resistencia a la prueba de resistencia a la flexión en frío de cuatro puntos. El producto presenta propiedades mecánicas mucho menores en comparación con el del ejemplo 1. Más precisamente, las pruebas demostraron que la resistencia mecánica se encuentra alrededor de 320 Mpa para una porosidad de 8 %.

30 Las fotografías del microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de los gránulos mostraron aglomerados de partículas de B₄C con un tamaño (diámetro equivalente) menor que 2 micrones.

Ejemplo 8 (comparativo):

Se implementó el mismo procedimiento descrito en el ejemplo, salvo que:

- el diámetro promedio D₅₀ de ambos polvos iniciales es de alrededor de 0,5 micrómetros y
- 35 - las partículas de B₄C no se pulverizan de forma conjunta con las partículas de SiC.

Las partículas de B₄C se agregaron a las partículas de SiC durante la etapa de mezclado d) junto con la resina, el aglutinante y el lubricante y se utilizó una mezcladora de alto cizallamiento para mezclar todo.

40 Luego de la granulación, aun con el uso del mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, se formaron azulejos, se sinterizaron como producto denso y finalmente se evaluaron las barras para determinar de forma similar su resistencia a la prueba de resistencia a la flexión en frío de cuatro puntos. El producto presenta propiedades mecánicas deficientes en comparación con el del ejemplo 1. Más precisamente, las pruebas demostraron que la resistencia mecánica no supera 440 Mpa para una porosidad de alrededor de 1 %.

Las fotografías del microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de los gránulos mostraron aglomerados de partículas de B₄C con un tamaño (diámetro equivalente) de alrededor de 50 micrómetros.

45 Ejemplo 9 (comparativo):

Se implementó el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, salvo que se modifica el tratamiento químico para quitar las impurezas y los residuos de atrición en la mezcla de partículas luego de la etapa de pulverización conjunta, de forma que primero se lava con la solución ácida y luego se neutraliza con la solución básica.

50 El producto presenta propiedades mecánicas deficientes en comparación con el del ejemplo 1. Más precisamente, las pruebas demostraron que la resistencia mecánica no supera 480 Mpa para una porosidad de alrededor de 1 %.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la obtención de gránulos útiles para la fabricación de un producto sinterizado a base de carburo de silicio, que comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) mezclar un primer polvo de partículas de carburo de silicio SiC, cuyo diámetro promedio d_{50} es de 2 micrómetros o más de 2 micrómetros con un segundo polvo de partículas de compuesto de boro, más particularmente partículas de carburo de boro, cuyo diámetro promedio d_{50} también es de 2 micrómetro o más de 2 micrómetros, donde el contenido de partículas de SiC es superior a 90 % en peso de dicha mezcla en polvo,
 - b) mezclar de forma conjunta la mezcla de partículas de compuesto de boro y SiC hasta que el diámetro promedio general D_{50} de las partículas resultantes sea de 0,3 a 1 micrómetros,
 - 10 c) tratar químicamente la mezcla al menos mediante una solución base y luego mediante lavado ácido,
 - d) mezclar la mezcla en polvo proveniente de la etapa c) con 1 a 10 % en peso, en función del contenido de carburo de silicio, de una resina que contiene carbono, que tiene una miscibilidad en agua superior a 10:50, tal como se mide según el estándar ISO 8989, y preferiblemente con un aglutinante temporal y, posiblemente, un lubricante,
 - e) secar la mezcla resultante de la etapa d) por atomización para generar dichos gránulos.
- 15 2. El proceso reivindicado en la reivindicación 1, en el que el tratamiento químico se lleva a cabo en condiciones básicas seguidas por condiciones ácidas, con la finalidad de quitar el contenido de impurezas provocado por los materiales en bruto y la pulverización conjunta, y de forma que la cantidad total de impurezas de metal de Silicio (Si); sílice (SiO₂); hierro (Fe) y Aluminio (Al) sea menor que 2 % en peso, en función del contenido de carburo de silicio.
- 20 3. El proceso reivindicado en la reivindicación 1, en el que la resina que contiene carbono tiene una miscibilidad en agua mayor que 10:100, medida según el estándar ISO 8989.
4. El proceso reivindicado en las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tamaño proceso de las partículas del primer polvo de SiC y el segundo compuesto de boro se encuentra entre 3 y 30 micrómetros.
5. El proceso reivindicado en una de las reivindicaciones que anteceden, en el que el compuesto de boro es un carburo de boro B₄C.
- 25 6. El proceso reivindicado en una de las reivindicaciones que anteceden, en el que la etapa b) de la pulverización conjunta se lleva a cabo en condiciones que permiten que el diámetro promedio total d_{50} de las partículas resultantes sea de alrededor de 0,5 micrómetros.
7. El proceso reivindicado en una de las reivindicaciones que anteceden, en el que la resina que contiene carbono utilizada en la etapa c) es una resina fenólica y, preferiblemente, una resina fenólica de tipo resol.
- 30 8. El proceso reivindicado en una de las reivindicaciones que anteceden, en el que el aglutinante utilizado en la etapa d) se elige de entre alcohol polivinílico, resina acrílica, ácido esteárico, monoetilenglicol, polietilenglicol, y la concentración de este aditivo se encuentra en el intervalo de 0,5 % a 8 % en peso, en función del contenido de carburo de silicio.
- 35 9. Un gránulo compuesto que puede obtenerse mediante un proceso según cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, formado por una parte inorgánica que comprende esencialmente partículas de carburo de silicio y partículas de carburo de boro, y por una parte orgánica que comprende al menos una resina que contiene carbono, donde las partículas inorgánicas se dispersan en dicha resina, y dichos gránulos se caracterizan mediante las siguientes características:
 - 40 - un tamaño promedio de 20 a 2000 micrómetros, preferiblemente de 50 a 1000 micrómetros, o más preferiblemente de 80 a 300 micrómetros,
 - un contenido de carburo de silicio (SiC) mayor que 80 % en peso y menor que 95 %,
 - un contenido de carbono libre máximo de 3 % en peso, preferiblemente máximo 2,5 % en peso,
 - un contenido de boro de 0,5 a 3 % en peso,
 - donde dicha resina que contiene carbono tiene una miscibilidad en agua superior a 10:50,
 - 45 - donde dicho boro se dispersa en los gránulos, de forma que el compuesto de boro emerja dentro de la resina como aglomerados cuyo diámetro equivalente es, como máximo, 5 micrómetros.
10. Un gránulo compuesto reivindicado en la reivindicación anterior, en el que el contenido de carburo de silicio (SiC) es mayor que 88 % en peso y menor que 92 % en peso.

11. Un gránulo compuesto reivindicado en una de las reivindicaciones 9 o 10, en el que el contenido de carbono libre es mejor que 2,5 % en peso.
12. Un gránulo compuesto reivindicado en una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el diámetro equivalente de los aglomerados del compuesto de boro es menor que 3 micrómetros.
- 5 13. Un gránulo compuesto reivindicado en una de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la resina que contiene carbono es una resina fenólica y, preferiblemente, una resina fenólica de tipo resol.
14. Un proceso para la fabricación de un producto sinterizado a base de carburo de silicio con una resistencia mecánica elevada, que comprende
- 10 - una etapa de moldeo que parte de los gránulos según una de las reivindicaciones anteriores 9 a 13, en la que dicho moldeo se realiza de manera tal que se forme un cuerpo con las formas necesarias,
- carbonización de la parte orgánica, preferiblemente llevada a cabo en una atmósfera no oxidante, de preferencia bajo argón y a una temperatura preferiblemente menor que 1000 °C,
- una sinterización sin presión de los gránulos que anteceden en una atmósfera no oxidante, a una temperatura dentro del intervalo de 2000 °C a 2400 °C.
- 15 15. El uso de los gránulos moldeados que anteceden según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 para la obtención de un producto sinterizado a base de carburo de silicio mediante sinterización sin presión cuya resistencia mecánica es mayor o igual a 550 MPa, tal como se mide mediante el uso de una prueba de resistencia a la flexión en frío de cuatro puntos según el estándar ASTM C1161-02.c.