(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 607 054**

(51) Int. Cl.:

C04B 35/581 (2006.01)
C04B 35/628 (2006.01)
C04B 35/632 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01)
C04B 35/636 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2010 PCT/EP2010/068717**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2011 WO11067325**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2010 E 10784553 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2507192**

(54) Título: **Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados funcionales extrudidos a partir de material cerámico de nitruro de aluminio de alta conductividad térmica**

(30) Prioridad:

02.12.2009 DE 102009047412

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.03.2017

(73) Titular/es:

CERAMTEC GMBH (100.0%)
CeramTec-Platz 1-9
73207 Plochingen, DE

(72) Inventor/es:

GÜNTHNER, GERHARD;
SCHÖLER, AXEL;
DOHN, ALEXANDER y
THIMM, ALFRED

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 607 054 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

Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados funcionales extrudidos a partir de material cerámico de nitruro de aluminio de alta conductividad térmica

Objeto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados funcionales a partir de materiales de alta conductividad térmica.

Soportes de resistencia con una elevada resistencia de aislamiento se componen, por ejemplo, de soportes cerámicos cilíndricos. Sobre su superficie se aplica por sinterización/atemperado un revestimiento estratificado con una resistencia definida.

El material cerámico consiste en este caso predominantemente de un material con contenido en arcilla con escasa conductividad térmica (aproximadamente 10-25 W/m * K).

Los cuerpos moldeados funcionales a base de un material de elevada conductividad térmica con un diseño definido, por ejemplo cuerpos de refrigeración alargados con un tubo o tubos internos para la refrigeración del líquido con unas dimensiones de 30*30*250 mm no se pueden adquirir todavía en el comercio. Los materiales de elevada conductividad térmica adecuados para este tipo de fines sólo se pueden elaborar con dificultad o no se pueden elaborar en absoluto con los procedimientos económicos conocidos para formar los diseños deseados.

Como material de elevada conductividad térmica es particularmente preferido, por ejemplo, nitruro de aluminio (AlN). Un material cerámico producido a partir de este material (material cerámico de AlN) sería particularmente adecuado para un empleo de alto rendimiento, por ejemplo con el fin de evacuar rápidamente calor. El proceso de moldeo por extrusión utilizado para los cuerpos moldeados funcionales con diseño definido no se puede emplear hasta ahora para nitruro de aluminio (AlN), dado que las masas de moldeo por extrusión son acondicionadas habitualmente con agua. La sensibilidad a la hidrólisis del nitruro de aluminio impide el uso de este procedimiento y, con ello, hace hasta ahora imposible una fabricación a gran escala de cuerpos moldeados funcionales a base de nitruro de aluminio con un diseño definido. En medio acuoso, se puede observar una disociación incompleta de nitruro de aluminio en hidróxido de aluminio y amoníaco.

Por lo tanto, una misión de la presente invención era proporcionar un nitruro de aluminio adecuado para el proceso de moldeo por extrusión. Otra misión de la presente invención consistía en proporcionar cuerpos moldeados funcionales extrudidos con un diseño definido. El nitruro de aluminio puede prepararse básicamente de dos maneras.

Una vía para la preparación del nitruro de aluminio es la denominada nitruración directa. En el caso de este tipo de síntesis, polvo de aluminio o bien de óxido de aluminio metálico se hace reaccionar a temperaturas > 900ºC con N_2 o NH_3 para formar nitruro de aluminio (AlN).

$$2\ Al + N_2 \rightarrow 2\ AlN$$

$$Al_2O_3 + 2\ NH_3 \rightarrow 2\ AlN + 3\ H_2O$$

Alternativamente, a temperaturas > 1600ºC se pueden preparar polvos de nitruro de aluminio a partir de óxido de aluminio, nitrógeno o bien amoníaco y carbono en exceso en una reacción carbotérmica:

$$2\ Al_2O_3 + 9\ C + 4\ NH_3 \rightarrow 4\ AlN + 3\ CH_4 + 6\ CO$$

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2\ AlN + 3\ CO$$

A diferencia de nitruro de aluminio nitrado directamente, el nitruro de aluminio procedente de una preparación carbotérmica tiende en menor medida a la hidrólisis.

El documento EP 1726419 A1 describe cuerpos moldeados de AlN sinterizados que demuestran una eficacia elevada, y da a conocer un proceso de moldeo por extrusión de una mezcla que contiene: polvo de AlN preparado por vía carbotérmica; Y2O3 como coadyuvante de sinterización en una cantidad de 1 a 5 partes en peso por cada 100 partes de polvo cerámico; un aglutinante de celulosa; y agua en una cantidad de un 1 a 15% en peso. Conforme a la invención, los problemas planteados por la invención se resolvieron mediante la provisión de un nitruro de aluminio particularmente acondicionado y su uso en el proceso de moldeo por extrusión. Conforme a la invención, está previsto emplear un polvo de nitruro de aluminio en sí conocido, preparado por vía carbotérmica y un granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio en sí conocido, por ejemplo un granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio preparado análogamente a la patente europea EP 0 258 523 B1, preferiblemente un granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio preparado por vía carbotérmica. Preferiblemente, el granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio está provisto de un revestimiento orgánico y presenta un contenido en óxido de ytrio suficientemente elevado para la finalidad de uso. El granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio con un revestimiento orgánico puede prepararse, por ejemplo, análogamente a la patente europea EP 0 588 171 B1.

Los materiales de partida empleables conforme a la invención se pueden adquirir también comercialmente.

Sorprendentemente, los tipos de nitruro de aluminio empleables de acuerdo con la invención se pueden aplicar con agua, al menos un aglutinante orgánico y eventualmente agentes dispersantes y aceites o ceras para formar una masa moldeable por extrusión químicamente estable. A partir de ella se pueden producir cuerpos moldeados funcionales a base de nitruro de aluminio con un diseño definido, por ejemplo pequeños cuerpos macizos, cortos cuerpos huecos cilíndricos con un tamaño de unos pocos milímetros, pero también perfiles largos redondos o angulares con dimensiones casi arbitrarias, por ejemplo, perfiles con una dimensión externa de aproximadamente 90 mm y una longitud de habitualmente 100 - 400 mm.

Conforme a la invención, está previsto mezclar un polvo de nitruro de aluminio preparado por vía carbotérmica y un granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio preparado por vía carbotérmica, que está provisto preferiblemente de un revestimiento orgánico y presenta un contenido en óxido de ytrio suficientemente elevado. Con ello, ya al comienzo de la producción de la masa prensada se impide ampliamente una hidrólisis, de modo que resulta superfluo un revestimiento muy complejo de AlN e Y_2O_3.

Los tipos de nitruro de aluminio previstos conforme a la invención se mezclan en la relación de 20 : 80 a 80 : 20, preferiblemente en la relación de 50 : 50 en función del contenido del granulado en Y_2O_3 empleado. La cantidad total de Y_2O_3 en la porción cerámica se encuentra preferiblemente en 2 a 5%. En caso necesario, a la tanda puede añadirse también adicionalmente Y_2O_3. El nitruro de aluminio preparado por vía carbotérmica empleado tiene habitualmente una superficie específica de 1 a 10 m^2/g y tamaños medios de partículas d_{50} de 0,5 a 5 µm, preferiblemente de 1,0 a 2,0 µm. Los tipos de nitruro de aluminio previstos de acuerdo con la invención se suspenden en agua bajo la adición de al menos un aglutinante, eventualmente agentes dispersantes y aceites de desmoldeo y se mezclan intensamente. Como aglutinantes son adecuados poli(alcoholes vinílicos) y/o tipos de celulosa, por ejemplo Polyviol, Mowiol y/o tilosa en cantidades de 2 a 12%, preferiblemente de 5 a 10%, de manera particularmente preferida de 7 a 8%, referido a la mezcla total. Adecuados como agentes dispersantes son agentes totalmente pirolizables, p. ej., a base de poliacrilato, en cantidades de 0,05 a 0,5%, preferiblemente de 0,1 a 0,3%, de manera particularmente preferida de 0,12 a 0,2%, referido a la mezcla total. Como aceites son adecuados todos aquellos que favorecen el deslizamiento de la masa a partir de la prensa de moldeo por extrusión. Estos coadyuvantes pueden emplearse en cantidades de 3 a 10%, preferiblemente de 5 a 8%, de manera particularmente preferida de 6 a 7%, referido a la mezcla total. El agua necesaria para la suspensión supone 0,5 a 12% de la mezcla total.

La masa intensamente mezclada se prensa entonces, con ayuda de una prensa de moldeo por extrusión, preferiblemente en el espacio de 50 h, a la forma deseada y, a continuación, se sinteriza bajo las condiciones habituales para los materiales cerámicos de nitruro de aluminio.

A partir de lo que antecede resulta que la enseñanza de acuerdo con la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado funcional a partir de material cerámico de nitruro de aluminio, en donde:

- se mezcla intensamente una mezcla acuosa a base de un polvo de nitruro de aluminio producido por vía carbotérmica y un granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio en una relación de polvo de nitruro de aluminio a granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio de 20:80 a 80:20, al menos un aglutinante y eventualmente un agente dispersante y/o un aceite o cera, esta mezcla se prensa en una prensa de moldeo por extrusión para formar un cuerpo moldeado funcional en bruto (pieza en bruto), y esta pieza en bruto se sinteriza bajo condiciones habituales para materiales cerámicos de nitruro de aluminio.

En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere en este caso:

- que el granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio empleado se prepare por vía carbotérmica;

- que el granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio se provea de un revestimiento orgánico;

- que el polvo de nitruro de aluminio producido por vía carbotérmica y el granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio se mezclen en la relación de 50 : 50;

- que la cantidad total de Y_2O_3 en la porción cerámica se encuentre preferiblemente en 2 a 5%;

- que el nitruro de aluminio producido por vía carbotérmica empleado presente una superficie específica de 1 a 10 m^2/g y tamaños medios de partículas d_{50} de 0,5 a 5 µm, preferiblemente de 1,0 a 2,0 µm;

- que el aglutinante se elija de poli(alcoholes vinílicos) y/o tipos de celulosa, por ejemplo Polyviol, Mowiol y/o tilosa, en cantidades de 2 a 12%, preferiblemente de 5 a 10%, de manera particularmente preferida de 7 a 8%, referido a la mezcla total;

- que como agente dispersante se empleen agentes completamente pirolizables, por ejemplo a base de

poliacrilatos, en cantidades de 0,05 a 0,5%, preferiblemente de 0,1 a 0,3%, de manera particularmente preferida de 0,12 a 0,2%, referido a la mezcla total;

- que se utilicen aceites que favorezcan el deslizamiento de la masa de la prensa de moldeo por extrusión y se empleen en cantidades de 3 a 10%, preferiblemente de 5 a 8%, de manera particularmente preferida de 6 a 7% referido a la mezcla total;

- que el agua necesaria para la suspensión suponga 0,5 a 12% de la mezcla total.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la fabricación de cuerpos moldeados funcionales a partir de material cerámico de nitruro de aluminio que pueden utilizarse como soportes para diodos luminosos, como tubitos de resistencia, para la constitución de cuerpos de refrigeración para diodos luminosos o como refrigerantes, en particular como refrigerantes líquidos.

Los siguientes ejemplos han de explicar con mayor detalle la invención, sin limitarla.

Ejemplo 1 (conforme a la invención):

Se mezclan 50% de polvo de AlN producido por vía carbotérmica y 50% del granulado de AlN a base de AlN producido por vía carbotérmica y 4,8% de Y_2O_3. Se añaden entonces 6,0% de aceite, 0,12% de agente dispersante, 1,3% de agua y 7,6% de aglutinantes orgánicos y se mezclan intensamente. Esta tanda se prensa por extrusión para formar los cuerpos moldeados funcionales siguientes a partir de nitruro de aluminio con un diseño definido.

1.1 Se prensan por extrusión piezas en bruto de 30 * 30 mm de sección transversal y una escotadura redonda de 12 mm de anchura, se cortan en trozos individuales de 300 mm, se secan y se sinterizan bajo nitrógeno en un horno de grafito a 1800ºC. El cuerpo sinterizado tiene una densidad de 3,29 g/cm^3 y una conductividad térmica de 180 W/m * K. Se pule en al menos una cara y se metaliza con pasta de oro un diseño de banda conductora para el contacto de LEDs. Cuerpos moldeados funcionales de este tipo encuentran uso, por ejemplo, como soportes para diodos luminosos.

1.2 Se prensan por extrusión piezas en bruto redondas con una sección transversal de 3 mm, con una escotadura de 1,5 mm de anchura. A partir de ellas se cortan trozos individuales de 10 mm de longitud, se secan y se sinterizan bajo nitrógeno en el horno de grafito a 1800ºC. Cuerpos moldeados funcionales de este tipo encuentran uso, por ejemplo, como tubitos de resistencia.

1.3 Se prensan por extrusión piezas en bruto en forma de cuerpos refrigerantes con aletas (forma E). Dimensión 40 * 40 mm. Cortados a una longitud de 60 mm. El secado y la sinterización tal como antes. La cara plana se aplana mediante pulido. Cuerpos moldeados funcionales de este tipo encuentran uso, por ejemplo, para la constitución de cuerpos refrigerantes para diodos luminosos.

1.4 Se prensa por extrusión un cuerpo base a partir de la tanda de AlN preparada conforme a la invención, que está configurada como “flauta de Pan” o un pequeño órgano con tubos de la misma longitud. Este cuerpo base se seca y se sinteriza bajo nitrógeno en un horno de grafito a 1800ºC. Provisto de dispositivos correspondientes en los extremos de los tubos, este cuerpo base puede encontrar uso, por ejemplo, como refrigerante, en particular como refrigerante de líquidos.

Ejemplo 2 (no conforme a la invención):

100% de polvo de AlN nitrado directamente, d_{50} = 2,1 µm, se mezclan con 6,0% de aceite, 0,12% de agente dispersante, 1,3% de agua y 7,6% de aglutinante orgánico y se mezclan intensamente. Esta tanda se prensa por extrusión.

La tanda está endurecida y huele intensamente a amoníaco. No es posible un prensado en la máquina de prensado por extrusión, dado que la máquina de prensado por extrusión se obstruye después de haber prensado unos pocos milímetros.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado funcional a partir de material cerámico de nitruro de aluminio, caracterizado por que una mezcla acuosa a base de un polvo de nitruro de aluminio producido por vía carbotérmica y un granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio se mezcla intensamente en una relación de polvo de nitruro de aluminio a granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio de 20:80 a 80:20, al menos un aglutinante y eventualmente un agente dispersante y/o un aceite o cera, esta mezcla se prensa en una prensa de moldeo por extrusión para formar un cuerpo moldeado funcional en bruto (pieza en bruto), y esta pieza en bruto se sinteriza bajo condiciones habituales para materiales cerámicos de nitruro de aluminio.

2. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado funcional a partir de material cerámico de nitruro de aluminio según la reivindicación 1, caracterizado por que el granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio empleado se prepara por vía carbotérmica.

3. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado funcional a partir de material cerámico de nitruro de aluminio según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio se provee de un revestimiento orgánico.

4. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado funcional a partir de material cerámico de nitruro de aluminio según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo de nitruro de aluminio producido por vía carbotérmica y el granulado de nitruro de aluminio-óxido de ytrio se mezclan en la relación de 50 : 50.

5. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado funcional a partir de material cerámico de nitruro de aluminio según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cantidad total de Y_2O_3 en la porción cerámica se encuentra preferiblemente en 2 a 5%.

6. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado funcional a partir de material cerámico de nitruro de aluminio según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el nitruro de aluminio producido por vía carbotérmica empleado presenta una superficie específica 5 de 1 a 10 m^2/g y tamaños medio de partículas d_{50} de 0,5 a 5 µm, preferiblemente de 1,0 a 2,0 µm.

7. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado funcional a partir de material cerámico de nitruro de aluminio según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el aglutinante se elige de poli(alcoholes vinílicos) y/o tipos de celulosa, en cantidades de 2 a 12%, preferiblemente de 5 a 10%, de manera particularmente preferida de 7 a 8%, referido a la mezcla total.

8. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado funcional a partir de material cerámico de nitruro de aluminio según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como agente dispersante se emplean agentes completamente pirolizables, por ejemplo a base de poliacrilatos, en cantidades de 0,05 a 0,5%, preferiblemente de 0,1 a 0,3%, de manera particularmente preferida de 0,12 a 0,2%, referido a la mezcla total.

9. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado funcional a partir de material cerámico de nitruro de aluminio según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se utilizan aceites que favorecen el deslizamiento de la masa de la prensa de moldeo por extrusión y se emplean en cantidades de 3 a 10%, preferiblemente de 5 a 8%, de manera particularmente preferida de 6 a 7% referido a la mezcla total.

10. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado funcional a partir de material cerámico de nitruro de aluminio según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agua necesaria para la suspensión supone 0,5 a 12% de la mezcla total.