

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 075**

51 Int. Cl.:

C04B 35/573 (2006.01)

B23K 35/32 (2006.01)

B23K 35/00 (2006.01)

B23K 35/02 (2006.01)

C04B 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2009 PCT/FR2009/051665**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2010 WO10026341**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2009 E 09741362 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2326606**

54 Título: **Procedimiento de ensamblado de piezas carbonadas mediante soldadura fuerte refractaria**

30 Prioridad:

05.09.2008 FR 0855970

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

08.11.2019

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GARANDET, JEAN-PAUL;
CAMEL, DENIS;
DREVET, BÉATRICE;
EUSTATHOPOULOS, NICOLAS y
ISRAEL, RANA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 730 075 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 de ensamblado de piezas carbonadas mediante soldadura fuerte refractaria

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de ensamblado de piezas carbonadas por soldadura fuerte refractaria con una soldadura a base de carburo de silicio, siendo las piezas complejas así obtenidas particularmente útiles en el ámbito de la microelectrónica y del solar fotovoltaico.

10 Los materiales carbonados son ampliamente utilizados en numerosos sectores industriales. Sin embargo, la fabricación de piezas con una forma compleja no se muestra generalmente, cómoda. Para superar esta dificultad, se privilegia a menudo la opción consistente en fabricar elementos de base de estructura sencilla que son seguidamente ensamblados para formar la estructura compleja buscada. Hasta ahora, la soldadura es una técnica usualmente retenida para realizar conjuntos.

La soldadura del grafito ha sido ya mencionada en numerosos trabajos, a menudo para estudiar su ensamblado con diversos metales [1-2], pero también con el mismo [3]. Sin embargo, las soldaduras actualmente realizables contienen todos elementos metálicos y no son por consiguiente aceptables en entornos que necesitan la utilización de silicio muy puro como la microelectrónica y el solar fotovoltaico.

15 Se conoce en particular por el documento EP 0 388 666, un procedimiento para unir dos placas de grafito, colocando una composición adhesiva que comprende un polvo de silicio entre las dos placas a unir, y calentando seguidamente el conjunto a una temperatura de aproximadamente 1450°C-2500°C.

20 Se conoce igualmente por el documento US 5,079,195, un procedimiento de ensamblado de piezas carbonadas con un material compuesto carburo de silicio/siliciuro obtenido, siendo el indicado material obtenido por infiltración de una preforma carbonada mediante silicio aleado fundido conteniendo al menos un elemento insoluble en el carburo de silicio y formando siliciuros refractarios.

Por otro lado, el documento US 4,952,533 describe el ensamblaje de cerámica con carburo de silicio por medio de la utilización de una composición que contiene particularmente polvo de carburo de silicio, polvo de carbono y polvo de silicio.

25 Igualmente, el documento EP 1 829 843 describe un procedimiento de tratamiento de piezas de carbono poroso con silicio líquido para formar carburo de silicio.

Sin embargo, ninguno de estos documentos describe un procedimiento que permita obtener soldaduras aceptables para ámbitos que necesiten la utilización de silicio muy puro.

30 La presente invención tiene precisamente por objeto proponer una nueva técnica de soldadura que permita satisfacer esta exigencia de pureza.

En particular, la presente invención trata de proponer una técnica de soldadura para piezas carbonadas particularmente ventajosa en términos de pureza a nivel de la soldadura que forma.

Más particularmente, la presente invención trata de proponer una técnica de soldadura para piezas carbonadas que se basan en la utilización de silicio a título de material de soldadura.

35 La presente invención trata particularmente de proponer un procedimiento de ensamblado que no requiera otro(s) elemento(s) que el carbono y el silicio y por consiguiente particularmente adaptado para la formación de piezas destinadas más particularmente para utilizaciones en los ámbitos de la microelectrónica y del solar fotovoltaico.

40 La presente invención aprovecha el hecho de que cuando el silicio líquido se pone en contacto con un material carbonado, una capa de carburo de silicio se forma por reacción en su superficie [4]. Esta reacción puede continuarse hasta la formación de una capa de espesor que varíe típicamente entre 10 y 20 µm y cuyo crecimiento esté limitado por la difusión del carbono en su espesor. Es sabido que la profundidad de infiltración del silicio en una matriz carbonada depende principalmente de la porosidad de esta matriz y de la temperatura a la cual se realiza la puesta en contacto de los dos materiales. En los materiales tipo grafito extrusionado, profundidades centimétricas son a menudo alcanzadas, mientras que las mismas son del orden de una fracción de milímetro para grafitos de grano fino. Por lo que respecta al carbono vítreo, ninguna infiltración notable se ha observado y la capa de carburo de silicio se forma únicamente en la superficie de contacto.

45 La invención tiene por objeto proponer una técnica de soldadura que permita controlar precisamente la infiltración del silicio líquido a nivel de las piezas de materiales carbonados a ensamblar.

50 La presente invención tiene por objeto un procedimiento útil para ensamblar al menos dos piezas carbonadas con una granulometría inferior a 10 µm y que comprende al menos las etapas que consisten en:

- 5
- a) colocar las piezas carbonadas a ensamblar y de un elemento de silicio, particularmente en forma de un fleje de silicio, intercalándose el mencionado elemento entre las indicadas piezas, y
 - b) mantener el conjunto cohesivo bajo el efecto de una presión y someterlo a un calentamiento a una temperatura que varía de 1410°C a 1500°C bajo atmósfera inerte durante un tiempo de 10 minutos a 1 hora, para fundir el silicio y formar una junta que contenga al menos un puente de carburo de silicio en la superficie de contacto de las indicadas piezas y
 - c) exponer el conjunto obtenido al final de la etapa b) a un nivel de temperaturas superior a la temperatura de la etapa b) y que varía de 1500°C a 1750°C durante un tiempo de 3 a 8 horas para consumir la integridad del silicio fundido y formar una junta de carburo de silicio en toda la superficie de la superficie de contacto de las indicadas piezas carbonadas.
- 10

El conjunto obtenido al término de la etapa b) es así expuesto por medio de una etapa c) consecutiva a una temperatura superior a la temperatura considerada en la etapa b) para consumir la totalidad del silicio fundido y formar una junta de carburo de silicio en toda la superficie de la superficie de contacto de las indicadas piezas carbonadas.

- 15
- Así, el recocido prolongado a alta temperatura permite una transformación completa del silicio en SiC.

La junta de carburo de silicio obtenida al término de la etapa c) es continua.

Según un procedimiento, que no es según la presente invención, un punto de unión SiC designa un camino físico entre las dos piezas a ensamblar. Un punto de unión de este tipo puede tener un diámetro de al menos 1 µm para una extensión de 30 µm, por ejemplo. Tales puntos de unión se ilustran en la figura 2.

- 20
- En esta alternativa, que no es según la invención, la totalidad del silicio de partida no es consumida. El exceso de silicio está, esencialmente, localizado entonces generalmente en los dos extremos de la soldadura y puede ser por ello eliminado, si es necesario, mediante tecnologías usuales.

- 25
- Según el procedimiento de la invención que implica la realización obligatoria de la etapa c), la soldadura está formada por una zona compuesta que contiene en la superficie de contacto de las dos piezas una junta de carburo de silicio establecida por toda la extensión de esta superficie de contacto. En este procedimiento, la soldadura está totalmente desprovista de silicio sólido residual.

En el caso en que las piezas carbonadas a ensamblar tengan una porosidad abierta, la junta SiC presente en la soldadura está bordeada lateralmente de zonas compuestas. El conjunto de silicio fundido se transforma en SiC, a la vez en la junta y en la zona compuesta, sin dejar silicio no reaccionado en los poros del grafito.

- 30
- La utilización del silicio como material de soldadura permite ventajosamente la realización de piezas carbonadas de forma compleja que son, por una parte, satisfactorias, en términos de pureza y por este motivo adaptadas a los entornos más severos.

- 35
- Las soldaduras formadas según el procedimiento de la invención descrito anteriormente se muestran compatibles con una utilización a temperaturas superiores a la temperatura de fusión del silicio, incluso llegando hasta los 2000°C ya que están totalmente desprovistas de silicio.

Elemento de silicio

El presente procedimiento utiliza a título de material de partida, además de las piezas carbonadas a ensamblar, al menos un elemento de silicio.

- 40
- Como se desprende de lo que antecede, este elemento de silicio tiene por vocación cuando es llevado a una temperatura superior a la temperatura de fusión del silicio, transformarse en silicio fundido. El silicio fundido, al interactuar con las superficies carbonadas que le son contiguas, formará una junta SiC por toda la extensión de esta superficie de contacto, y además, si el material de carbono es poroso, una zona compuesta en la superficie de contacto de las dos piezas.

- 45
- Cuando el procedimiento no utiliza la etapa c) todo el silicio fundido no es consumido. En el procedimiento según la invención, es totalmente consumido.

Este elemento de silicio puede ventajosamente tener dimensiones y en particular una superficie ajustada a las superficies de las caras de las dos piezas carbonadas a ensamblar.

Ventajosamente, se trata de una plaquita o también de un fleje de silicio. Su espesor puede variar de 50 a 800 µm, particularmente de 300 µm a 500 µm.

ES 2 730 075 T3

La cantidad de silicio, representada por el elemento de silicio, hay que ajustarla con respecto al tipo de soldadura buscado, la naturaleza de las piezas carbonadas a ensamblar, en particular su grado de porosidad respectivo y la temperatura retenida para la realización de la etapa b), incluso en la etapa c).

- 5 En efecto, en función de la porosidad de las dos piezas carbonadas a ensamblar, la reacción considerada en la etapa b) puede traducirse igualmente por una infiltración del silicio fundido en profundidad a uno y otro lado de la superficie de contacto de estas piezas, conduciendo a la formación de una zona compuesta de espesor superior al obtenido con piezas carbonadas desprovistas de porosidad abierta a semejanza del carbón vítreo.

El experto de la técnica es capaz por sus conocimientos, de ajustar la cantidad de silicio respecto al tipo de soldadura buscado.

- 10 Por ejemplo, el espesor de un fleje de silicio puede ajustarse de 300 μm a 500 μm para que en el estado fundido en la etapa b) el silicio fundido forme bajo una presión de 0,2 a 3 bares una junta líquida de espesor de 10 μm a 40 μm , en particular de 20 μm a 30 μm en la superficie de contacto de las dos piezas a ensamblar con una granulometría de 1 a 5 μm para una porosidad abierta de 0 al 40%.

Piezas carbonadas

- 15 Más particularmente, en el sentido de la presente invención, una capa a base de un material carbonado está representada por un material formado, esencialmente, por átomos de carbono.

Más precisamente, un material carbonado es, en el sentido de la invención, un material cuyo contenido en átomos de carbono es superior al 95% en peso, particularmente superior al 99%, en peso con relación a su peso total.

Se trata más particularmente de grafito.

- 20 El procedimiento según la invención, es muy particularmente ventajoso para materiales carbonados cuya tamaño de los granos varíe de 1 a 10 μm , ventajosamente de 1 a 5 μm .

El procedimiento es igualmente utilizable para materiales de tipo carbono vítreo. En este caso, el espesor de la zona compuesta es prácticamente nulo, desarrollándose todos los procesos únicamente en la superficie de contacto entre las dos piezas.

- 25 La porosidad de los materiales carbonados puede variar de 0 % (caso del carbono vítreo) al 40 % en volumen.

Esta porosidad puede caracterizarse por el método de porosimetría al mercurio.

El en caso de superficie a ensamblar presentando defectos de planeidad y/o de rugosidad, estos defectos deben ser de tamaño inferior al espesor deseado de la junta. En caso contrario, las superficies deberán ser rectificadas.

- 30 Como se ha precisado anteriormente, según la clase de grafito retenida, existirá la posibilidad de formar una junta y eventualmente una zona compuesta de dimensión variable respecto al porcentaje de infiltración del silicio fundido en los poros (de 0 a 1 mm de penetración).

El procedimiento es aplicable en la soldadura de piezas con una extensa gama dimensional, pudiendo las órdenes de magnitud de las piezas variar típicamente del milímetro al metro.

- 35 Otras características y ventajas de la invención se desprenderán mejor de la lectura de la descripción que sigue, dada a título ilustrativo y no limitativo haciendo referencia a las figuras adjuntas en las cuales conviene apreciar que, por motivos de claridad las diferentes capas de material de las estructuras visibles en las figuras están representadas a escala libre; estando las dimensiones de algunas partes fuertemente exageradas.

La figura 1 es una representación esquemática de 2 piezas a ensamblar entre las cuales se ha intercalado un fleje de sílice.

- 40 La figura 2 es una representación esquemática del ensamblado de la figura 1 que ha sido expuesto en las condiciones de calentamiento de la etapa b).

La figura 3 es una representación esquemática del ensamblado de la figura 2 y que ha sido expuesto a las condiciones de la etapa c).

- 45 La figura 4 es una fotografía a escala microscópica del espesor de una junta obtenida según la invención. Los puntos SiC figuran en ella en blanco y las porosidades en oscuro.

ES 2 730 075 T3

Descripción detallada de los modos de realización de la invención

Etapa b)

Durante la etapa b) las piezas carbonadas a soldar y la pieza de silicio pueden ser llevadas de 1410°C a 1500°C, particularmente de 1430°C a 1500°C durante un tiempo de 10 minutos a 1 hora, incluso de 10 minutos a 40 minutos.

- 5 Por su parte, la presión a aplicar se ajusta ventajosamente para que el espesor de la vena líquida de silicio fundido localizada entre las dos piezas a ensamblar sea igual al espesor deseado de la junta de carburo de silicio a formar.

Esta presión conduce igualmente a la formación, en los dos extremos de la superficie de contacto, de protuberancias de Si líquido por fuera de la junta (ver figura 2).

En el transcurso de esta etapa b), varios procesos se desarrollan en paralelo:

- 10 - la formación de puentes de carburo de silicio por reacción en los lugares donde la rugosidad de las piezas a ensamblar hace que la distancia entre las piezas sea mínima, y
- 15 - en el caso de pieza(s) que tengan una estructura de grafito poroso, la infiltración del silicio fundido hasta el momento en que los poros presentes en la superficie de contacto se taponen por reacción y formación del carburo de silicio, interrumpiendo así la alimentación de la zona infiltrada. Al término de este fenómeno de infiltración, la profundidad máxima de penetración es alcanzada (ver figura 2), y subsiste silicio sin reaccionar en los poros: esta zona es la zona compuesta.

En conclusión, al término de esta etapa b), los puentes de SiC localizados se han formado a nivel de la superficie de contacto, la profundidad máxima de infiltración en las matrices carbonadas de las dos piezas es alcanzada y las protuberancias líquidas están formadas bajo el efecto de la presión, sobre las paredes laterales de las piezas en los extremos de la superficie de contacto.

20 Para controlar el volumen líquido en exceso y evitar que el silicio moje el exterior de las piezas de grafito, alojamientos de expansión pueden posicionarse a uno y otro lado de la junta, como se realiza clásicamente en los procedimientos de soldadura.

Etapa c)

- 25 Esta etapa c) realizada consecutivamente a la etapa b) es asimilable a un segundo grado de recocido destinado para obtener la formación, en la superficie de contacto, de una junta por proliferación de puentes de SiC y/o por espesamiento de los puentes existentes.

Este segundo grado se realiza a una temperatura que varía de 1500°C a 1750°C, ventajosamente de 1600°C a 1700°C.

- 30 El silicio presente en las protuberancias laterales es entonces transportado por capilaridad a las zonas que no han reaccionado. En paralelo, se observa una maduración de la estructura compuesta de la zona infiltrada. Esta etapa c) es terminada cuando la junta está formada y cuando todo el silicio está consumido como se ha ilustrado en la figura 3.

El tiempo de recocido de este segundo grado varía de 3 a 8 horas, preferentemente de 3 a 6 horas.

- 35 Para asegurarse de que el silicio formante, al término de la etapa b), de las protuberancias sobre las paredes laterales de las piezas y que es, llegado el caso, recuperado en alojamientos de expansión, vuelve en su totalidad a las zonas que aún no han reaccionado de la junta, canales superficiales pueden ser grabados en las piezas a soldar para transportar el silicio.

40 Estos canales al estar por si mismos destinados a taponarse debido a la reacción de $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$, su diámetro puede ser ventajosamente ligeramente superior al espesor de la junta. En el caso de materiales brutos de mecanizado, las rugosidades superficiales pueden bastar para el transporte del silicio.

La invención se describirá ahora por medio del ejemplo siguiente dado bien entendido a título ilustrativo y no limitativo de la invención.

Materiales de partida:

- 45 Las piezas a ensamblar son piezas de Grafito Carbono Lorraine 2020, con un 15% de porosidad volúmica, y granulometría de 5 μm .

Plaquita de silicio 10x10 cm^2 y de espesor 500 μm .

Ejemplo 1: (solamente conteniendo las etapas a) y b), no según la invención)

5 Las dos piezas carbonadas entre las cuales se intercala el fleje de silicio se mantienen cohesivas con una presión de 2,5 bares. El conjunto es llevado a 1500°C bajo atmósfera de gas neutro (Argón U) durante 30 minutos. El conjunto se dejó enfriar a temperatura ambiente a la velocidad de 5° C/mn hasta los 900°C luego por enfriamiento natural después de la parada del calentamiento.

La soldadura así obtenida está formada por una zona compuesta que contiene puentes de carburo de silicio.

Ejemplo 2:

10 Las dos piezas carbonadas entre las cuales se intercala el fleje de silicio se mantienen cohesivas con una presión de 2,5 bares. El conjunto se llevó a 1460°C bajo atmósfera de gas neutro (Argón U) durante 10 minutos, luego se llevó a una temperatura de 1600°C durante 5 horas. El conjunto se dejó enfriar seguidamente a temperatura ambiente a la velocidad de 5° C/mn hasta los 900°C luego por enfriamiento natural después de la parada del calentamiento.

Opuestamente a la soldadura obtenida en el ejemplo 1, ésta está desprovista de silicio. La profundidad de la zona infiltrada es de 400 a 600 micrones y el espesor de la junta SiC formado es de 10 a 20 micrones.

Documentos citados

15 [1] L. Yinquan , Z. Zhengde, D. Chaoquan y S. Yusheng, Materials Characterization 44 (2000) 425

[2] US 6,877,651,

[3] US 3,946,932,

[4] A. Favre, H. Fuzellier y J. Suptil, Ceramics International 29 (2003) 235.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento útil para ensamblar al menos dos piezas carbonadas con una granulometría inferior a 10 μm y que comprende al menos las etapas que consisten en:
- 5 a) colocar las piezas carbonadas a ensamblar y de un elemento de silicio, particularmente en forma de un fleje de silicio, intercalándose el mencionado elemento entre las indicadas piezas, y
- b) mantener el conjunto cohesivo bajo el efecto de una presión y someterlo a un calentamiento a una temperatura que varía de 1410°C a 1500°C bajo atmósfera inerte, para fundir el silicio y formar una junta que contenga al menos un puente de carburo de silicio en la superficie de contacto de las indicadas piezas y
- 10 c) exponer el conjunto obtenido al final de la etapa b) a un nivel de temperaturas superior a la temperatura de la etapa b) y que varía de 1500°C a 1750°C para consumir la integridad del silicio fundido y formar una junta de carburo de silicio en toda la superficie de la superficie de contacto de las indicadas piezas carbonadas, estando la soldadura establecida entre las dos piezas carbonadas obtenida al término de la etapa c) totalmente desprovista de silicio sólido residual.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual las piezas carbonadas tienen una porosidad abierta que varía de 0 a 40% en volumen.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el material carbonado tiene un tamaño granulométrico que varía de 1 a 5 μm .
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la junta formada en la superficie de contacto de las dos piezas ensambladas tiene un espesor que varía de 10 a 40 μm , en particular de 20 a 30 μm .
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la etapa b) se realiza a una temperatura que varía de 1410°C a 1500°C, particularmente de 1430°C a 1500°C durante particularmente un tiempo de 10 minutos a 1 hora, incluso de 10 minutos a 40 minutos y la etapa c) se realiza a una temperatura que varía de 1500°C a 1750°C, particularmente de 1600°C a 1700°C, particularmente durante un tiempo de 3 a 8 horas, incluso
- 25 de 3 a 6 horas.

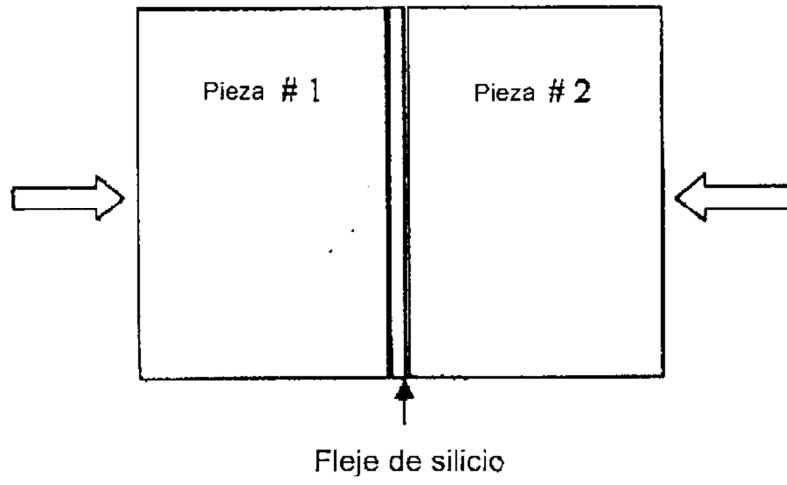


FIGURA 1

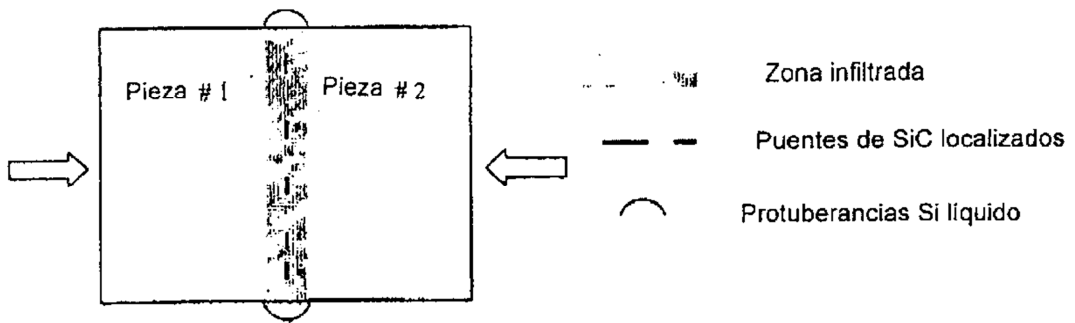


FIGURA 2

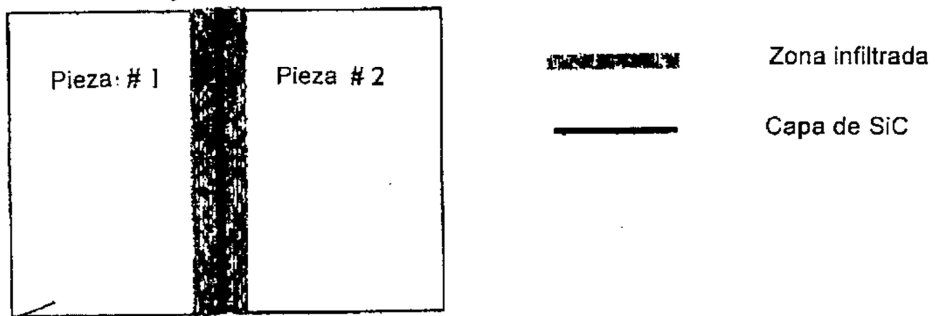


FIGURA 3