



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 567**

51 Int. Cl.:
C04B 35/14 (2006.01)
C04B 35/18 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07725168 .4**
96 Fecha de presentación : **14.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2024298**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Artículo refractario y procedimiento de producción del mismo.**

30 Prioridad: **16.05.2006 EP 06113994**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.04.2011

73 Titular/es: **VESUVIUS CRUCIBLE COMPANY**
103 Foulk Road, Suite 32
Wilmington, Delaware 19803, US

72 Inventor/es: **Rancoule, Gilbert y**
Niveau, Nathalie

74 Agente: **Esteban Pérez-Serrano, María Isabel**

ES 2 357 567 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

Artículo refractario y procedimiento de producción del mismo

Memoria descriptiva

5 [001] La presente invención se relaciona con artículos refractarios en general que tienen propiedades superficiales mejoradas. En particular, se relaciona con artículos refractarios que comprenden una matriz de sílice fusionada como rodillos para transportar artículos calientes o artículos usados para el tratamiento de vidrio fundido o metales no ferrosos como crisoles para fundir o cristalizar silicio, un desgasificador giratorio para el tratamiento de aluminio, etc.

10 [002] Los materiales refractarios se usan ampliamente en aplicaciones de gran demanda como en el tratamiento de metales fundidos o el manejo de artículos calientes. En particular, los materiales comprendidos por una matriz de sílice fundida son bien conocidos por su excelente comportamiento a alta temperatura tal como su alta refractividad y baja expansión térmica y por su carácter inerte relativo respecto al vidrio o algunos metales fundidos.

15 [003] Ciertas propiedades superficiales de los materiales de sílice fusionada los hacen sin embargo inadecuadas para algunas aplicaciones. En particular, el comportamiento de "levantamiento superficial" (inclinación del material a levantar impurezas o fragmentos presentes en la superficie del artículo transportador) o el comportamiento de "acumulación superficial" (inclinación de la superficie a recibir y acumular partículas metálicas como estaño, silicio, etc.) y posiblemente materiales oxidados (óxido de estaño)) convierta su uso en algo problemático como rodillos para recocido de vidrio (LOR, Lehr), como
20 rodillos para temperado de vidrios (GTR) o como contenedor para el manejo y/o tratamiento de vidrio o metal fundido (por ejemplo crisol para fundir silicio). El marcado de los artículos transportados y la adhesión del cristal de silicio a las paredes del crisol son ejemplos de tales problemas. Para tales aplicaciones, es necesario ya sea proporcionar la matriz de sílice con un revestimiento costoso y elaborado o utilizar otro material (como metal).

25 [004] El documento GB 2 154 228 A se relaciona con una composición para aspersión contra una superficie para formar una masa refractaria in situ. Dicha composición se utiliza por ejemplo para reparar los bloques refractarios básicos de un horno de fundición de vidrio. El documento US 4,230,498, se relaciona con composiciones de parchado para bloques de hornos refractarios, en particular bloques de sílice. La composición de parchado debería unirse a los bloques de sílice caliente a los cuales se aplica.
30 Tales composiciones se utilizan para reparar las paredes de horno u hornos de coque a alta temperatura. En ambos casos, el material parchado o asperjado se añade sobre la superficie de bloques existente.

[005] El documento FR 2 707 084 se relaciona con un revestimiento anticorrosivo para sílice vítrea refractaria para aplicaciones de metal fundido. Los auxiliares sinterizados se añaden para que el
35 revestimiento se sinterice a una temperatura inferior a 1200°C; 1200°C siendo dañina para el sustrato de sílice vítreo. De acuerdo con los ejemplos, se forma un revestimiento de 1 mm en la parte superior de la superficie del artículo.

[006] El documento US 4 528 244 se relaciona con un revestimiento de SiAlON aplicado sobre artículos de sílice fusionados. SiAlON también presenta algunas desventajas. Las fases vítreas presentes
40 en el material de SiAlON implican un posible pegado o adhesión al sustrato. Adicionalmente, la posible oxidación en temperatura para SiAlON y la cristalización irreversible del sílice fusionado convierten al material de SiAlON en inadecuado para aplicaciones de ciclos térmicos.

[007] Adicionalmente, la provisión del revestimiento siempre es costoso ya que requiere pasos de
45 producción adicionales y además es una solución temporal ya que, inevitablemente, la capa adicional de material de revestimiento tiene la tendencia a deslaminarse de la superficie del material de matriz de sílice lo cual no solo priva al material de sílice fusionado del beneficio del revestimiento sino que además produce efectos de escamado. Para aplicaciones de transporte o de contacto sólido, ya que el revestimiento se añade a la parte superior de la superficie, frecuentemente es necesario someter el artículo revestido a un paso de maquinado después del paso de revestimiento para homogeneizar la superficie. Adicionalmente, ya que la expansión térmica (o el comportamiento térmico en general) de esta
50 capa adicional es diferente de la expansión térmica (o del comportamiento térmico en general) de la matriz de sílice, se generan restricciones en la interfaz entre el revestimiento y la matriz de sílice, afectando así negativamente la calidad de la superficie. Aún más, ya que la conductividad térmica de esta capa adicional no es la misma que la conductividad térmica de la matriz de sílice fusionada, la transferencia de calor a través del artículo no es homogénea. El uso de materiales metálicos para tales
55 artículos también es insatisfactorio ya que los metales tienen una reactividad relativamente elevada hacia los artículos tratados o transportados. Adicionalmente, los artículos metálicos tienen una deformación de flexión bastante elevada en comparación con artículos de sílice fusionado y su tiempo de uso eficiente en un entorno pesado (como en un horno Lehr o de cristalización) es relativamente corto.

[008] El objetivo de la presente invención es proponer una mejora de los artículos refractarios que

comprende una matriz de sílice fusionada que superará los defectos discutidos arriba y simultáneamente mantiene las excelentes propiedades conocidas de la matriz de sílice fusionada.

5 [009] De acuerdo con la invención, este objetivo (y otros) se alcanzan cuando una fase cerámica sinterizada está presente en la porosidad de al menos una porción de al menos una superficie de la matriz como figura en la reivindicación 1. Por superficie se pretende decir un sustrato o capa activa. El sustrato o capa activa del artículo comprende en su porosidad la mayor parte de la fase cerámica sinterizada en oposición al núcleo del artículo que no comprende fase de cerámica sinterizada alguna sino más bien sílice fusionada.

10 [0010] Los inventores han formulado así la hipótesis de que los efectos identificados arriba se deben principalmente a interacciones entre el vidrio o metal y la porosidad abierta presente en la superficie del artículo de sílice fusionado y han tratado de encontrar una manera de llenar esta porosidad superficial. Como resultado del llenado de la porosidad superficial, la densidad de la superficie es por ello más elevada que la densidad del núcleo de la matriz de sílice fusionada. Preferiblemente, la porosidad abierta de la superficie es de al menos 20% menor que la porosidad abierta del núcleo del artículo de sílice fusionado; más preferiblemente 50% menor.

20 [0011] De acuerdo con la invención, la superficie inicial de la matriz de sílice permanece en la superficie del artículo terminado (solo se ha llenado la porosidad superficial en más de alrededor de 200 μm a 1 mm, preferiblemente alrededor de 500 μm) para que no exista la necesidad de un paso de maquinado adicional después del paso de impregnación. El llenado de la superficie de matriz de sílice asegura continuidad del material entre la matriz de sílice y la fase cerámica sinterizada. El sinterizado adicional del llenador junto con la capa superficial de la matriz asegura una cohesión muy elevada entre la matriz y el llenador. En conjunto, ambos contribuyen sinérgicamente para mejorar significativamente las propiedades y desempeños del artículo. El llenador se dispersa homogéneamente en la capa superficial y constituye menos de 10% en peso del material de capa superficial total. De esta forma, el sistema permanece térmicamente estable, se generan menos esfuerzo y tensión, desprendimiento o se reduce la formación de fisuras.

[0012] La porosidad superficial del material de sílice fusionado preferiblemente se llena con un material cerámico seleccionado del grupo que consiste en óxidos de silicio, aluminio, circonio y magnesio, combinaciones de éstos, nitruros de boro, aluminio y silicio y combinaciones de éstos.

30 [0013] La presente invención también se relaciona con un procedimiento para producir dicho artículo. De acuerdo con una modalidad conveniente de la invención, la superficie de la matriz de sílice fusionada se impregna con una solución de un compuesto organometálico que proporciona el átomo metálico requerido. Compuestos organometálicos adecuados son de silicio (tetraetil ortosilicatos, metil ortosilicatos, silanos, etc.), de circonio (acetato de circonio, nitrato, cloruros, oxiclururos, etc.) de aluminio (acetato, etc), de magnesio (cloruro). Alternativamente, también puede utilizarse una resina que comprende el átomo de metal requerido (como polisilano, resina modificada con quelato de aluminio, sales de una resina poliácida, etc.).

40 [0014] Alternativamente, el llenador de porosidad puede introducirse como una suspensión en un portador líquido. En tal caso, las micropartículas del material (tamaño de grano promedio menor que 0.01 μm) se suspenden en un portador líquido apropiado. Materiales adecuados son por ejemplo partículas metálicas de silicio, aluminio, magnesio o sus óxidos o nitruros de boro, aluminio o silicio, sialon.

45 [0015] En un paso adicional, las superficies del artículo se someten a un tratamiento térmico para sinterizar la cerámica. Un tratamiento adecuado en particular consiste en sinterizar mediante tratamiento con llama la superficie llenada aunque en ciertos casos, curar simplemente el producto proporcionará el tratamiento adecuado.

50 [0016] Se ha medido que la porosidad superficial (porosidad abierta) se puede reducir en al menos 50% respecto a la porosidad del núcleo de la matriz de sílice fusionado. El tamaño de poro en la superficie también se reduce desde un tamaño de poro superficial promedio de 1 μm para el artículo de sílice fusionado sin tratar a menos de 0.1 μm para el artículo de acuerdo con la invención. La rugosidad superficial del artículo de acuerdo con la invención también se reduce dramáticamente respecto a los artículos con base de matriz de sílice fusionada de la técnica antecedente; de acuerdo con la invención, la rugosidad (Ra y Rz) se reduce significativamente. Ra cambia de 3 μm a menos de 1.5 μm y Rz a partir de 15 μm a menos de 6 μm . Visualmente también puede observarse que la textura superficial ha mejorado (reducción de orificios, ralladuras, burbujas, perforaciones, etc.). La resistencia a la flexión del material de sílice fusionado (más de 20 MPa) no se ve afectada por la modificación superficial.

[0017] Para describir mejor la invención, se ilustrará ahora mediante ejemplos que no pretenden limitar el alcance de la presente solicitud de patente.

[0018] **EJEMPLO 1a - Impregnación de la superficie de un artículo de sílice fusionado**

5 Se prepara una solución viscosa de siloxano al mezclar 50% en peso de tetraetil ortosilicato (pureza 99.3%), 33% en peso de isopropanol (pureza 99.7%) y 17% en peso (5% solución acuosa). El pH de la solución resultante es de alrededor 5.5.. Un rodillo de sílice fusionado (diámetro 100 mm) se impregna con esta solución bajo vacío (<0.2 bars por 1 hora). El rodillo impregnado se somete entonces a calor (secado forzado a 60°C por 24 horas). Se desarrolla un gel dentro de la capa superficial y se estabiliza para que partículas ultrafinas de sílice inactiva se formen en sitio dentro de la porosidad superficial del rodillo.

[0019] **EJEMPLO 1b - Impregnación de la superficie de un artículo de sílice fusionado**

10 Se prepara una primera solución de impregnación al mezclar 60% en peso de tetraetil ortosilicato (pureza 99.3%) y 40% en peso de isopropanol (pureza 99.7%). Un rodillo de sílice fusionado (diámetro 100 mm) se sumerge en esta solución por 10 minutos para impregnar capilarmente la porosidad superficial del rodillo. El rodillo entonces se sumerge en una solución de ácido clorhídrico (5% solución acuosa). El rodillo impregnado se somete entonces a calor (60°C por 2 horas). Esta secuencia de
15 operaciones puede repetirse si se desea para reducir aún más la porosidad superficial. Una impregnación única reduce la porosidad abierta superficial en 40%. Una segunda impregnación reduce aún más la porosidad abierta superficial otro 20% y una tercera impregnación reduce aún más la porosidad abierta superficial en alrededor de 10%.

[0020] **EJEMPLO 1c.-Impregnación de la superficie de un artículo de sílice fusionado**

20 El ejemplo 1a se repite pero el tetraetil ortosilicato se reemplaza con una mezcla de 56% en peso de tetraetilo ortosilicato y 44% en peso de acetato de zirconio.

[0021] **EJEMPLO 1d.-Impregnación de la superficie de un artículo de sílice fusionado**

25 El ejemplo 1a se repite pero partículas metálicas de silicio, aluminio, magnesio o sus óxidos o nitruros de boro, aluminio o silicio o sialon se suspenden en la solución antes de impregnar el rodillo de sílice fusionado.

[0022] **EJEMPLO 2.-Sinterizado superficial del artículo de sílice fusionado**

Los artículos preparados en los ejemplos 1a a 1d se hornearon a 800°C durante 2 horas.

30 [0023] El artículo refractario de acuerdo con la invención puede encontrar muchas aplicaciones industriales debido a sus propiedades excepcionales. Puede servir como rodillos para transportar artículos calientes como rodillos de recocido de vidrio (Lehr o LOR) o rodillos de temperado de vidrio para transportar hojas de vidrio, rodillos para tratar térmicamente hojas de acero inoxidable u hojas eléctricas basadas en silicio, rodillos para tratar térmicamente hojas de acero al carbono para aplicaciones de galvanizado con inmersión en caliente, contenedores utilizados para tratamiento de material fundido (vidrio, metal, etc.), como crisoles para fundir, tratar y/o cristalizar silicio, crisoles para fundir y/o tratar
35 vidrio para aplicaciones de alto desempeño (por ejemplo vidrio para aplicaciones ópticas como lentes) o artículos para uso en el tratamiento de materiales fundidos como desgasificador giratorio para tratamiento de aluminio, etc.

REIVINDICACIONES

- 5 1 .Un artículo refractario que comprende una matriz de sílice fusionado que tiene un núcleo y al menos una superficie, en donde una fase de cerámica sinterizada está presente en la porosidad de al menos una porción de al menos una superficie de la matriz, caracterizado porque solo se ha llenado la porosidad superficial con la fase de cerámica hasta una profundidad de entre 200 μm y 1 mm.
2. El artículo refractario de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque la fase cerámica sinterizada está presente hasta 500 μm de una superficie de la matriz.
- 10 3. El artículo refractario de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque una porción de la superficie de la matriz tiene una densidad mayor que la densidad del núcleo de la matriz y una porosidad menor que la porosidad del núcleo de la matriz.
4. El artículo refractario de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado además porque la fase cerámica sinterizada se selecciona del grupo que consiste en óxidos de silicio, aluminio, zirconio y magnesio, combinaciones de éstos, nitruros de boro, aluminio y silicio y combinaciones de éstos o aluminio u oxinitruros de silicio y combinaciones de éstos.
- 15 5. Un rodillo para transportar artículos calientes, en donde el rodillo es conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes y en donde la fase cerámica sinterizada está presente en la porción de la superficie que hace contacto con el artículo a ser transportado.
- 20 6. Un crisol para manejar o tratar metal fundido, en donde el crisol es conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y en donde la fase cerámica sinterizada está presente en la superficie interior del crisol.
- 25 7. Un procedimiento para fabricar un artículo de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 precedentes que comprende los pasos de a) proporcionar un artículo cerámico comprendido por una matriz de sílice fusionado que tiene un núcleo y al menos una superficie; b) impregnar al menos una porción de al menos una superficie del artículo con un material seleccionado del grupo que consiste en compuestos organometálicos o resina que comprende un átomo metálico adecuado, suspensiones de partículas metálicas de silicio, aluminio, magnesio o sus óxidos o nitruros de boro, aluminio o silicio, sialon; d) sinterizar la dicha al menos una porción de al menos una superficie del artículo.
- 30 8. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado además porque el paso de sinterizado d) consiste en hornear el artículo a 500 a 800°C.
9. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 7 u 8, caracterizado además porque comprende un paso adicional de c) secar el artículo impregnado después de paso de impregnación b) y antes del paso de sinterizado d).
- 35 10. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado además porque los pasos b) y c) se repiten antes de pasar al paso d).