



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 864**

51 Int. Cl.:  
**C04B 35/565** (2006.01)  
**C25C 3/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05773016 .0**  
96 Fecha de presentación : **18.05.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1756019**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

54 Título: **Composición de base para la fabricación de objetos refractarios elaborados a base de SIC y procedimiento de fabricación de objetos moldeados correspondientes.**

30 Prioridad: **18.05.2004 FR 04 05445**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.06.2011**

73 Titular/es: **ETABLISSEMENTS HAASSER  
PRODUITS RÉFRACTAIRES (Société a  
Responsabilite Limitee)  
36 rue de Rountzenheim  
67620 Soufflenheim, FR**

72 Inventor/es: **Haasser, André y  
Lams, Thierry**

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 360 864 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

Composición de base para la fabricación de objetos refractarios elaborados a base de SiC y procedimiento de fabricación de objetos moldeados correspondientes.

5

**[0001]** La presente invención se refiere al campo de la fabricación de productos elaborados refractarios, más concretamente al de la fabricación de objetos refractarios a base de carburo de silicio SiC y especialmente al de la fabricación de ladrillos o baldosas moldeadas con un alto contenido en SiC, concretamente ladrillos o baldosas destinados a usarse en la fabricación de cubas electrolíticas como las que se utilizan en la fabricación de aluminio por vía electrolítica.

10

**[0002]** Tiene por objeto una composición de base, es decir, una premezcla en forma de polvo especialmente útil en la puesta en práctica de los procedimientos de fabricación de dichos objetos o productos elaborados, preferentemente moldeados, de SiC. Igualmente, tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un objeto moldeado realizado a base de carburo de silicio así como a la utilización de los productos obtenidos en la industria, concretamente en la fabricación o revestimiento de las cubas electrolíticas que se utilizan en la fabricación de aluminio por vía electrolítica.

15

**[0003]** Durante dicho procedimiento, la reducción de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a metal (Al) se lleva a cabo en cubas electrolíticas a las que se aplica una corriente continua. Dichas cubas por lo general están realizadas en forma de artesas de acero rectangulares con los laterales revestidos por ladrillos refractarios a base de SiC y en las que los bloques de carbono que constituyen el fondo de dichas cubas forman el cátodo. Contienen un electrolito en fusión en el que se disuelve la alúmina y que está constituido en su mayor parte por criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) y por una cantidad mucho menor de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ).

20

**[0004]** En los últimos años, los materiales cada vez más utilizados en el revestimiento lateral de las cubas de electrólisis han sido materiales refractarios a base de nitruro unido a SiC ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) en sustitución de los materiales tradicionales a base de SiC y/o de carbono.

25

**[0005]** En cualquier caso, la fase de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) que actúa como aglutinante en los materiales conocidos de SiC resiste mal los efectos corrosivos de la criolita y de los gases agresivos, especialmente el  $\text{NaAlF}_4$ , que se forman durante el procedimiento electrolítico y que son causa de un exceso de degradación de dichas paredes que necesitan operaciones laboriosas y costosas de reparación o sustitución.

30

**[0006]** Existe por tanto una necesidad real de proporcionar un material refractario que pueda moldearse como ladrillo, baldosa o análogo que permita fabricar paredes para cubas o un revestimiento para estas últimas que sea más resistente a los agentes químicos agresivos, en particular al flúor o a los derivados fluorados, y más concretamente a la criolita, presentes en los baños electrolíticos utilizados en la producción de aluminio presentando al mismo tiempo propiedades mecánicas suficientes, preferentemente al menos equivalentes y más preferentemente superiores, a las de los materiales conocidos así como que tengan costes de retorno aceptables.

35

**[0007]** Para responder a esta necesidad, el titular ha puesto a punto una composición de base específica en forma de polvo que permite obtener, gracias igualmente a un procedimiento de fabricación novedosos, un producto u objeto refractario moldeado con un elevado contenido en SiC y cuya resistencia a dichos agentes químicos mencionados se equipara en gran medida con la del mismo objeto realizado en SiC nitrurado conocido, y cuyas restantes propiedades físicas o mecánicas son al menos equivalentes, e incluso mejores, que las de los materiales empleados en la actualidad.

40

**[0008]** En particular, los productos según la invención presentan un contenido global en SiC (en forma de  $\alpha$  y/o  $\beta$ ) netamente superior al de los materiales conocidos, es decir, contenidos superiores al 95 % en peso frente a los contenidos habituales comprendidos entre 74 % y 78 % en peso para los SiC unidos al nitruro  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

45

**[0009]** Por tanto, la presente invención tiene por objeto una composición de base para la fabricación de productos elaborados refractarios a base de carburo de silicio SiC, caracterizada porque contiene, en peso,

- de 4% a 8% de un polvo de silicio metálico que tiene una granulometría inferior o igual a  $10\ \mu\text{m}$ ,
- al menos un 3 % de un polvo de aluminio metálico que tiene una granulometría inferior o igual a  $45\ \mu\text{m}$ ,
- al menos un 85 % de un polvo de carburo de silicio  $\alpha$ -SiC, representando la suma de estos tres constituyentes un 100 %, siendo como máximo el contenido global de posibles impurezas un 0,5 % en peso.

50

- [0010]** La invención igualmente tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un objeto moldeado realizado a base de carburo de silicio, caracterizado porque comprende esencialmente las etapas que consisten en:
- poner a disposición una composición de base pulverulenta según la invención,
  - agregar a dicha composición de base pulverulenta, un compuesto aglutinante (preferentemente orgánico) carbonado líquido susceptible de transformar el silicio metálico de dicha composición en carburo de silicio SiC, preferentemente en  $\beta$ -SiC, durante el tratamiento térmico apropiado posterior, mezclar los componentes y dejar reposar la mezcla homogénea obtenida hasta la obtención de una mezcla pastosa apta para conformarse posteriormente por prensado,
  - transferir dicha mezcla pastosa a un molde y comprimir progresivamente dicha mezcla bajo una presión de compresión máxima comprendida entre 500 y 1500 kg/cm<sup>2</sup>, para obtener el objeto moldeado deseado, procedimiento por lo menos a un primer desgasificado cuando la presión de compresión alcanza 1/3 del valor de dicha presión máxima y a un segundo desgasificado cuando la presión de compresión alcanza 2/3 del valor de dicha presión máxima,
  - hornear el objeto comprimido obtenido a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C, durante al menos 4 horas,
  - someter el objeto calentado a un tratamiento térmico en atmósfera reductora o inerte a una temperatura de al menos 1350 °C con el fin de transformar la totalidad o la casi totalidad del silicio metálico en SiC por reacción con dicho compuesto orgánico carbonado.
- [0011]** La presente invención permite obtener un producto elaborado, en particular un ladrillo o baldosa refractaria moldeada, a base de carburo de silicio susceptible de ser obtenido por la aplicación del procedimiento según la invención, caracterizado porque presenta:
- un contenido total en SiC de al menos un 95 % en peso,
  - una densidad aparente superior a 2,50 g/cm<sup>3</sup>,
  - una porosidad inferior a 18 %, y
  - una resistencia al aplastamiento en frío de al menos 100 N/mm<sup>2</sup>.
- [0012]** El producto obtenido mediante la aplicación del procedimiento según la invención puede utilizarse para la fabricación de ladrillos o baldosas refractarios, en particular para la fabricación de ladrillos o baldosas refractarios útiles para la construcción de cubas electrolíticas empleadas en la fabricación de aluminio por electrólisis.
- [0013]** La invención se comprenderá mejor, gracias a la descripción que sigue, que se refiere a las realizaciones preferidas, dadas como ejemplos no limitantes.
- [0014]** Según la invención, la composición de base para la fabricación de productos elaborados refractarios a base de carburo de silicio SiC, se caracteriza porque contiene, en peso,
- de 4% a 8% de un polvo de silicio metálico que tiene una granulometría inferior o igual a 10  $\mu$ m,
  - al menos un 3 % de un polvo de aluminio metálico que tiene una granulometría inferior o igual a 45  $\mu$ m,
  - y
  - al menos un 85 % de un polvo de carburo de silicio  $\alpha$ -SiC, representando la suma de estos tres constituyentes un 100 %, siendo como máximo el contenido global de posibles impurezas un 0,5 % en peso.
- [0015]** En efecto, el demandante ha constatado de forma sorprendente e inesperada que la presencia de una cantidad específica de aluminio metálico en la composición de base permitiría obtener productos terminados a base de SiC que presentan las propiedades químicas y físicas buscadas a la vez que sigue siendo adecuada para una aplicación industrial práctica y económicamente rentable.
- [0016]** De forma ventajosa, el polvo de silicio metálico tiene una granulometría promedio comprendida entre 6  $\mu$ m y 7  $\mu$ m.
- [0017]** La variedad  $\alpha$ -SiC utilizada como materia prima en la composición de base es realmente la más fácilmente accesible industrialmente y por tanto preferida incluso si esta última puede sustituirse, en todo o en parte, por la variedad  $\beta$ -SiC cuyas propiedades fisicoquímicas son muy parecidas, incluso idénticas en algunos casos.
- [0018]** De forma aún más preferida, la composición de base según la invención se caracteriza porque contiene, en peso,
- un 6 % de un polvo de silicio metálico que tiene una granulometría inferior o igual a 10  $\mu$ m,

— un 3 % de un polvo de aluminio metálico que tiene una granulometría inferior o igual a 45  $\mu\text{m}$ ,  
 — un 91 % de un polvo de carburo de silicio  $\alpha\text{-SiC}$ , cuya granulometría está repartida de la siguiente forma, en peso:

- 5 • un 38 % de  $\alpha\text{-SiC}$  que tiene una granulometría comprendida entre 1 mm (excluido) y 3 mm (incluido),
- un 27 % de  $\alpha\text{-SiC}$  que tiene una granulometría comprendida entre 0,2 mm (excluido) y 1 mm (incluido),
- 10 • un 26 % de  $\alpha\text{-SiC}$  que tiene una granulometría comprendida entre 0 mm (excluido) y 0,2 mm (incluido).

representando la suma de estos tres constituyentes un 100 %, siendo como máximo el contenido global de posibles impurezas un 0,5 % en peso.

15 **[0019]** Un reparto granulométrico de ese tipo particularmente preferido permite obtener una compactación óptima del producto terminado y por tanto una porosidad abierta particularmente débil que, a su vez, garantice propiedades fisicoquímicas particularmente buenas.

20 **[0020]** Dichas composiciones pueden entregarse en sacos de varios tamaños y utilizados directamente por el industrial gracias al procedimiento según la invención en el que estos constituyen la materia bruta de partida.

25 **[0021]** Se necesita simplemente agregar a esta composición de base una sustancia que contenga suficiente carbono, como un material orgánico, por ejemplo, una resina o polímero carbonado, con el fin de transformar, en una etapa de cocción posterior, una cantidad máxima de silicio metálico en carburo de silicio en la forma  $\alpha\text{-SiC}$ ,  $\beta\text{-SiC}$  o una mezcla de ambas, en función especialmente de la temperatura de cocción.

30 **[0022]** Es evidente que la persona experta puede calcular sin dificultades la cantidad exacta de carbono a suministrar a una cantidad dada de polvo de la composición de base, concretamente en función del contenido en carbono incluido en la sustancia agregada con el fin de suministrar como mínimo la cantidad teóricamente necesaria para la conversión completa de todo el silicio en SiC.

35 **[0023]** Igualmente, la persona experta en la técnica puede deducir la temperatura del horno utilizado en la etapa de cocción habitualmente presente en un procedimiento de fabricación de productos moldeados refractarios en función de los productos orgánicos aplicados.

40 **[0024]** Para poder realizar con mayor facilidad los productos refractarios fabricados deseados, el solicitante ha puesto a punto un procedimiento de fabricación particularmente ventajoso que permite aprovechar al máximo todas las ventajas de la composición de base según la invención.

45 **[0025]** De forma sorprendente e inesperada, el procedimiento desarrollado permite producir de forma especialmente práctica, fiable y económica los productos refractarios fabricados más habituales que se encuentran en la industria, es decir, objetos refractarios moldeados y especialmente ladrillos y baldosas refractarios formados por compresión.

50 **[0026]** La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de fabricación de un objeto moldeado realizado a base de carburo de silicio, caracterizado porque comprende esencialmente las etapas que consisten en:

- poner a disposición una composición de base pulverulenta según la invención,
- agregar a dicha composición de base pulverulenta, un compuesto aglutinante (preferentemente orgánico) carbonado líquido susceptible de transformar el silicio metálico de dicha composición en carburo de silicio SiC, preferentemente en  $\beta\text{-SiC}$ , durante el tratamiento térmico apropiado posterior, mezclar los componentes y dejar reposar la mezcla homogénea obtenida hasta la obtención de una mezcla pastosa apta para conformarse posteriormente por prensado,
- transferir dicha mezcla pastosa a un molde y comprimir progresivamente dicha mezcla bajo una presión de compresión máxima comprendida entre 500 y 1500  $\text{kg/cm}^2$ , para obtener el objeto moldeado deseado, procedimiento por lo menos a un primer desgasificado cuando la presión de compresión alcanza 1/3 del valor de dicha presión máxima y a un segundo desgasificado cuando la presión de compresión alcanza 2/3 del valor de dicha presión máxima,
- 55 — hornear el objeto comprimido obtenido a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C, durante al menos 4 horas,

— someter el objeto calentado a un tratamiento térmico en atmósfera reductora o inerte a una temperatura de al menos 1350 °C con el fin de transformar la totalidad o la casi totalidad del silicio metálico en SiC por reacción con dicho compuesto carbonado.

5 **[0027]** La composición de base según la invención permite por tanto utilizar un procedimiento de fabricación en el que la temperatura de cocción es ventajosamente baja para este tipo de producto, lo que tiene por resultado, especialmente, una disminución considerable del precio de retorno de los objetos fabricados.

10 **[0028]** Según otra característica ventajosa, el procedimiento según la invención se caracteriza porque el compuesto aglutinante carbonado líquido es una mezcla de una resina fenólica líquida, preferentemente una resina fenol-formaldehído del tipo conocido con la denominación «novolac» con al menos un agente de reticulación de dicho ligante, preferentemente hexametilentetraamina (HTMA).

15 **[0029]** Es evidente que puede utilizarse cualquier otro agente de reticulación (o de polimerización) compatible habitualmente empleado en este tipo de aplicaciones.

20 **[0030]** Preferiblemente se agrega, mezclando en un primer momento, una primera resina fenólica líquida a dicha composición de base, posteriormente en un segundo momento el o los agentes de reticulación, eventualmente mezclados con una segunda resina fenólica compatible o idéntica a la primera, ambas en forma de polvo sólido, continuando con la mezcla de los restantes componentes.

25 **[0031]** De forma especialmente preferida, la primera resina fenólica es una resina conocida por el nombre comercial de «PREFERE 88 5912R» y la segunda resina que contiene el agente de reticulación se conoce por el nombre comercial de «PERACIT 8160R», siendo ambas distribuidas por la empresa DYNEA ERKNER GmbH (Alemania).

30 **[0032]** Según otra característica, el procedimiento según la invención está caracterizado adicionalmente por una presión de compresión máxima de aproximadamente 1000 kg/cm<sup>2</sup> y porque el objeto moldeado se hornea durante al menos 4 horas a una temperatura comprendida entre 150 °C y 170 °C con una subida de temperatura de 10 °C/hora.

35 **[0033]** Una subida de temperatura progresiva de esta manera permite obtener un secado progresivo y uniforme sin originar tensiones que puedan causar defectos (fisuras, zonas de tensiones...) o inhomogeneidades estructurales o de composición.

**[0034]** Según una variante, la mezcla pastosa obtenida tras la adición del compuesto (orgánico) carbonado aglutinante líquido se extrude a la forma deseada en una extrusora clásica antes de dejarse en reposo, según necesidad, y hornearse y tratarse térmicamente en las mismas condiciones que las anteriormente mencionadas.

40 **[0035]** De forma ventajosa, el tratamiento térmico se realiza durante al menos una hora a una temperatura de 1360 °C y bajo atmósfera de argón.

**[0036]** Igualmente pueden ser adecuadas otras atmósferas inertes (nitrógeno...) o reductoras (CO, CO<sub>2</sub>).

45 **[0037]** Igualmente, la presente invención tiene por objeto un producto elaborado, en particular un ladrillo o baldosa refractarios moldeados, a base de carburo silicio susceptible de ser obtenido por la aplicación del procedimiento según la invención caracterizado porque presenta:

- un contenido total en SiC de al menos un 95 % en peso,
- una densidad aparente superior a 2,50 g/cm<sup>3</sup>,
- 50 — una porosidad inferior a 18 %, y
- una resistencia al aplastamiento en frío de al menos 100 N/mm<sup>2</sup>.

55 **[0038]** La densidad aparente y la porosidad (abierta) mencionadas en el marco de la presente invención se miden de forma clásica según la norma francesa NF B40-321 (mayo de 1995) mientras que la resistencia al aplastamiento en frío se define según la norma francesa NF B40-328 (marzo de 1999). La resistencia a los agentes químicos se establece por inmersión de una muestra del material a analizar en una disolución de ácido fluorhídrico (HF) concentrada (37% en vol.) a temperatura ambiente y observando al microscopio los efectos sobre la muestra tras un tiempo dado. Los productos según la invención muestran de este modo una resistencia al HF de al menos 50 horas, es decir, que las propiedades mecánicas principales del material siguen siendo aceptables, tras este tiempo

de inmersión.

**[0039]** Adicionalmente, la presente invención tiene adicionalmente como objeto la utilización de un producto elaborado según la invención u obtenido por aplicación del procedimiento según la invención en la fabricación de ladrillos o baldosas refractarios, en particular para la fabricación de ladrillos o baldosas refractarios útiles para la construcción de cubas electrolíticas empleadas en la fabricación de aluminio por electrólisis.

**[0040]** Así, la invención permite la fabricación de un producto o «calidad» a base de granos de  $\alpha$ -SiC unidos por una matriz de  $\beta$ -SiC y un elemento metálico.

**[0041]** En efecto, debido a la cocción a la temperatura preferida de 1360 °C, el aglutinante orgánico previamente reticulado se quema y desaparece dejando sitio al carburo de silicio recientemente formado gracias al silicio metálico contenido en la composición de base que se combina con el carbono orgánico de dicho aglutinante. A esta temperatura, la variedad de SiC formada es principalmente el  $\beta$ -SiC, sin desear quedar vinculado o limitarse en este momento a una teoría concreta. A temperaturas más elevadas, especialmente superiores a aproximadamente 2200 °C, se forma prioritariamente la variedad  $\alpha$ -SiC y la variedad  $\beta$ -SiC eventualmente presente tiene igualmente tendencia a transformarse en la variedad  $\alpha$ -SiC sin que esto afecte negativamente de forma decisiva al producto final obtenido.

**[0042]** La invención se describirá ahora con ayuda de un ejemplo práctico no limitante.

Ejemplo: Preparación de ladrillos refractarios con un elevado contenido en SiC.

1. Preparación de la mezcla de base

**[0043]** La mezcla de base (composición de base) está constituida por una asociación de diferentes granos de  $\alpha$ -SiC, de silicio metálico y de aluminio metálico.

**[0044]** La granulometría utilizada para los diferentes polvos sólidos mezclados es, en peso :

$\alpha$ -SiC 1 a 3 mm:	38%
$\alpha$ -SiC 0,2 a 1 mm:	27 %
$\alpha$ -SiC 0 a 0,2 mm:	26 %
Si metal < 10 $\mu$ m:	6 %
Al metal < 45 $\mu$ m:	3 %

**[0045]** Se han preparado de esta forma 4 kg de la composición de base mezclando, de manera homogénea, las cantidades de los siguientes polvos: 1,52 kg de  $\alpha$ -SiC (1 a 3 mm), 1,08 kg de  $\alpha$ -SiC (0,2 a 1 mm), 1,04 kg de  $\alpha$ -SiC (0 a 0,2 mm), 0,24 kg de Si metal (< 10  $\mu$ m) con 0,12 kg de Al metal (< 45  $\mu$ m) en un recipiente durante 5 minutos, después se agregaron a esta mezcla un 5 % de resina fenólica líquida (es decir 200 g de disolución de resina «5912R» conocida igualmente con la denominación comercial «PREFERE 88 5912R» de la empresa DYNEA ERKNER Industrial Resins GmbH (Alemania)) y se mezcló de nuevo aproximadamente 5 minutos hasta obtención de una pasta homogénea.

**[0046]** La resina fenólica líquida empleada tiene, preferentemente, una viscosidad (ISO 3219) comprendida entre 1700 mPa.s y 2200 mPa.s a 20°C, un índice de materia seca («contenido seco») de  $69 \pm 2$  %, un contenido en fenol libre (ISO 8974) inferior a 1 % y se utiliza con HTMA (5-15 % sobre la base de materia sólida) a una temperatura inferior a 90°C o con una resina que ya contenga HTMA.

**[0047]** En este ejemplo se ha elegido agregar un 1 % de resina fenólica en polvo (es decir 40 g de resina «8160R» sólida conocida igualmente con la denominación comercial «PERACIT 8160R » de la empresa DYNEA ERKNER Industrial Resins GmbH (Alemania)).

**[0048]** La resina fenólica sólida empleada tiene, preferentemente, una longitud de colada («flow length») de 35 mm  $\pm$  10 mm (ISO 8619), un contenido en hexamina de  $9,0 \pm 0,8$  %, un contenido en fenol libre (ISO 8974) inferior al 1 %, un contenido en agua inferior al 1 % (ISO 760) y se utiliza a una temperatura comprendida entre aproximadamente 160 y 190 °C.

**[0049]** Se deja reposar la mezcla lo suficiente antes de utilizarla en la compresión, para permitir la reacción

entre la resina líquida y el agente de reticulación contenido en la resina en polvo hasta la obtención de una pasta homogénea que tiene una viscosidad adaptada al uso deseado.

5 **[0050]** Para evitar que la mezcla se endurezca demasiado (lo que la volvería inutilizable), dicha mezcla debe utilizarse en un tiempo relativamente corto (en el ejemplo, 24 h como máximo) tras su preparación.

## 2. Compresión

10 **[0051]** La compresión se realiza en una prensa hidráulica convencional. La presión máxima aplicada de aproximadamente 500 a 1 000 kg/cm<sup>2</sup>. Es necesario aplicar varias desgasificaciones en la fase de compresión, preferentemente a 1/3 y 2/3 de la presión máxima, con el fin de eliminar todas las burbujas de aire presentes en la mezcla.

## 3. Secado / Horneado

15 **[0052]** Antes del horneado, se dejan reposar los ladrillos moldeados obtenidos por compresión aproximadamente 48h al aire libre. El horneado se realiza a 150-170°C durante 4 h con una subida de temperatura de 10 °C/hora. Esta etapa permite especialmente alcanzar la reticulación iniciada por el agente de reticulación en la resina fenólica y eliminar los restos de disolventes de la resina fenólica líquida.

## 4. Cocción

20 **[0053]** El objetivo de la cocción es el de hacer reaccionar el Si metálico con el carbono aportado por las resinas anteriormente citadas. Esta reacción se lleva a cabo en una atmósfera desprovista de oxígeno, preferentemente en una atmósfera inerte o reductora.

**[0054]** En el ejemplo descrito, la cocción se lleva a cabo a 1.360 °C bajo atmósfera de argón.

## 5. Características de los ladrillos obtenidos

30 **[0055]** Los ladrillos paralelepípedicos obtenidos presentaron las siguientes características:

35	Contenido total en SiC:	97 % en peso
	Densidad aparente:	2,55 g/cm <sup>3</sup>
	Porosidad abierta:	14-15 %
	Resistencia al aplastamiento en frío:	110 N/mm <sup>2</sup>

40 **[0056]** Los ladrillos obtenidos aprobaron la prueba (anteriormente definida) del ácido fluorhídrico concentrado, esto igualmente tras varios días (incluso semanas) de inmersión del ladrillo.

**[0057]** La mezcla formada por dos resinas y sobre todo la adición de aluminio proporcionan igualmente una mejor resistencia a la compresión en frío y una mejora de las condiciones de cocción, cuya temperatura puede rebajarse ventajosamente hasta 1350 °C.

45 **[0058]** Los productos moldeados con un elevado contenido en SiC propuestos en el marco de la presente invención son por tanto especialmente útiles en el campo de la construcción o de la reparación (revestimiento) de cubas electrolíticas para la fabricación de aluminio.

50 **[0059]** Igualmente, la composición de base según la invención puede igualmente utilizarse como materia prima para la fabricación de objetos refractarios de todo tipo (ladrillos y otros revestimientos térmicos) que pueden utilizarse en campos técnicos numerosos y diversos.

55 **[0060]** En particular, los productos según la invención pueden utilizarse igualmente para la fabricación de incineradoras, especialmente para basuras domésticas que igualmente se encuentran especialmente expuestas a compuestos químicos agresivos formados en la combustión.

60 **[0061]** Como es evidente, la invención no queda limitada a las realizaciones descritas. Siguen siendo posibles modificaciones, especialmente desde el punto de vista de la constitución de diversos elementos o por sustitución de equivalentes técnicos, y salirse por ello del ámbito de protección de la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de base para la fabricación de productos elaborados refractarios a base de carburo de silicio SiC, **caracterizada porque** contiene, en peso,
- 5 — de 4 % a 8 % de un polvo de silicio metálico que tiene una granulometría inferior a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente una granulometría media comprendida entre 6  $\mu\text{m}$  y 7  $\mu\text{m}$ ,
- al menos un 3 % de un polvo de aluminio metálico que tiene una granulometría inferior o igual a 45  $\mu\text{m}$ , y
- 10 — al menos un 85 % de un polvo de carburo de silicio  $\alpha$ -SiC, representando la suma de estos tres constituyentes un 100 %, siendo como máximo el contenido global de posibles impurezas un 0,5 % en peso.
2. Composición de base según la reivindicación 1, **caracterizada porque** contiene, en peso,
- 15 — 6 % de un polvo de silicio metálico que tiene una granulometría inferior o igual a 10  $\mu\text{m}$ ,
- 3 % de un polvo de aluminio metálico que tiene una granulometría inferior o igual a 45  $\mu\text{m}$ , y
- 91 % de un polvo de carburo de silicio  $\alpha$ -SiC, cuya granulometría está repartida de la siguiente forma, en peso:
- 20 — 38 % de  $\alpha$ -SiC que tiene una granulometría comprendida entre 1 mm (excluido) y 3 mm (incluido),
- 27 % de  $\alpha$ -SiC que tiene una granulometría comprendida entre 0,2 mm (excluido) y 1 mm (incluido),
- 20 — 26 % de  $\alpha$ -SiC que tiene una granulometría comprendida entre 0 mm (excluido) y 0,2 mm (incluido). representando la suma de estos tres constituyentes un 100 %, siendo como máximo el contenido global de posibles impurezas un 0,5 % en peso.
3. Procedimiento de fabricación de un objeto moldeado realizado a base de carburo de silicio, **caracterizado porque** comprende esencialmente las etapas que consisten en:
- 25 — poner a disposición una composición de base pulverulenta según la reivindicación 1 o 2,
- agregar a dicha composición de base pulverulenta, un compuesto aglutinante carbonado líquido susceptible de transformar el silicio metálico de dicha composición en carburo de silicio SiC, preferentemente en  $\beta$ -SiC, durante el tratamiento térmico apropiado posterior, mezclar los componentes y dejar reposar la mezcla homogénea obtenida hasta la obtención de una mezcla pastosa apta para conformarse posteriormente por prensado,
- 30 — transferir dicha mezcla pastosa a un molde y comprimir progresivamente dicha mezcla bajo una presión de compresión máxima comprendida entre 500 y 1500 kg/cm<sup>2</sup>, para obtener el objeto moldeado deseado, procediendo por lo menos a un primer desgasificado cuando la presión de compresión alcanza 1/3 del valor de dicha presión máxima y a un segundo desgasificado cuando la presión de compresión alcanza 2/3 del valor de dicha presión máxima,
- 35 — hornear el objeto comprimido obtenido a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C, durante al menos 4 horas,
- 40 — someter el objeto calentado a un tratamiento térmico en atmósfera reductora o inerte a una temperatura de 1.350 °C a 1.360 °C con el fin de transformar la totalidad o la casi totalidad del silicio metálico en SiC por reacción con dicho compuesto carbonado.
4. Procedimiento de la reivindicación 3 **caracterizado porque** el compuesto aglutinante carbonado líquido es una mezcla de una resina fenólica líquida, preferentemente una resina fenol-formaldehído del tipo conocido con la denominación «novolac» con al menos un agente de reticulación de dicho ligante, preferentemente hexametilentetraamina (HTMA).
- 45
5. Procedimiento de la reivindicación 4, **caracterizado porque** se agrega, mezclando en un primer momento, una primera resina fenólica líquida a dicha composición de base, posteriormente en un segundo momento el o los agentes de reticulación, eventualmente mezclados con una segunda resina fenólica compatible o idéntica a la primera, ambas en forma de polvo sólido, continuando con la mezcla de los restantes componentes.
- 50
6. Procedimiento de la reivindicación 5, **caracterizado porque** la primera resina fenólica es una resina conocida por el nombre comercial de «PREFERE 88 5912R» y **porque** la segunda resina que contiene el agente de reticulación se conoce por el nombre comercial de «PERACIT 8160R», siendo ambas distribuidas por la empresa DYNEA ERKNER GmbH (Alemania).
- 55
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizado porque** la presión de compresión máxima está entre aproximadamente 1000 kg/cm<sup>2</sup> y **porque** el objeto moldeado se hornea durante al



menos 4 horas a una temperatura comprendida entre 150 °C y 170 °C con una subida de temperatura de 10 °C/hora.

5 **8.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizado porque** el tratamiento térmico se realiza durante al menos una hora a una temperatura de 1360 °C y bajo atmósfera de argón.