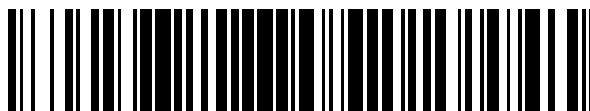


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 879**

51 Int. Cl.:
C04B 35/106 (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)
C04B 35/10 (2006.01)
C04B 35/12 (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06723618 .2**
96 Fecha de presentación: **22.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1863745**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

54 Título: **Producto refractario cerámico cocido**

30 Prioridad:
11.07.2005 DE 102005032254

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.04.2012

73 Titular/es:
**REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH & CO. KG
TWIN TOWER, 11, WIENERBERGSTRASSE
1100 WIEN, AT**

72 Inventor/es:
**DJURICIC, Boro;
BUCHBERGER, Bernd;
SANTOWSKI, Klaus y
KOECK, Franz**

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

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).

ES 2 377 879 T3

DESCRIPCIÓN

Producto refractario cerámico cocido.

5 La presente invención se refiere a un producto refractario cerámico. Entre ellos, se cuentan productos que se fabrican con silicato de zirconio de pureza distinta, por ejemplo, de silicato de zirconio (ZrSiO_4) natural. Se conocen, por ejemplo, los siguientes procedimientos de fabricación:

10 Aksel *et al.* describen en "Journal of the European Ceramic Society, Noviembre de 2003, páginas 2083-2088, XP 004428446 ISSN: 0955-2219" la influencia de los compuestos de circonio para una mezcla básica sobre la base de óxido de aluminio. El producto cocido presenta una porosidad total del 25 al 35 %. Según un ejemplo de forma de realización aproximadamente un 4,5 % de los poros está en un intervalo de diámetro $< 20 \mu\text{m}$.

15 El documento JP-A-08290958 se refiere a cerámica refractaria oxidica con una gran resistencia al choque de calor como revestimiento refractario en un recipiente para metal fundido. La porosidad aparente del material es del 5 al 50 %, presentando ≥ 80 % de la porosidad total un diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$.

- El silicato de circonio es sinterizado, molido a continuación y el producto molido, previamente cocido, es formado después, con la adición de un aglutinante, y vuelve a ser cocido. La fabricación en varias etapas y, con ello, que lleva mucho tiempo y resulta costosa es desventajosa. Estos productos no son suficientemente densos y resistentes a la corrosión para utilizaciones en la industria del vidrio (revestimiento de artesas de horno).
- Las piezas conformadas se cuecen a partir de suspensiones de ZrSiO_4 . Los productos de este tipo no presentan propiedades de producto satisfactorias. En especial las propiedades mecánicas, como la resistencia al choque térmico, no son con frecuencia suficientes.

20 Los productos cocidos a base de silicato de circonio se utilizan, en especial, para el revestimiento de hornos de fusión de vidrio. Presentan, por regla general, una reducida resistencia al cambio de temperatura y una gran resistencia a la corrosión frente a la masa fundida de vidrio. Los productos de circonio se fabrican con la densidad aparente más grande posible ($> 4 \text{ g/cm}^3$).

30 Los mejores ladrillos sobre la base de silicato de circonio que se encuentran en la actualidad en el mercado presentan una densidad aparente de aprox. $4,4 \text{ g/cm}^3$ y una porosidad abierta < 1 % en vol. Contienen además de silicato de zirconio: componentes secundarios como Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 e Y_2O_3 .

35 Si bien cabe esperar que los productos de silicato de zirconio ultrapuros de alta densidad presenten ventajas especiales para la utilización en artesas de fusión de vidrio.

40 Sin embargo, surgen dificultades durante la fabricación a causa de las altas temperaturas de sinterización, que son necesarias para productos de este tipo. Se determinó que a temperaturas superiores a 1.650°C , parcialmente ya por debajo de ellas, tiene lugar una descomposición térmica del silicato de zirconio en ZrO_2 y SiO_2 .

45 Para la consecución de una densidad aparente lo más alta posible, se mezclaron por ello diferentes medios auxiliares de sinterización a la materia prima de silicato de zirconio, por ejemplo MgO , ZnO , Al_2O_3 y TiO_2 .

Las exigencias impuestas actualmente a los productos de circonio, que son adecuados para el revestimiento de artesas de fusión de vidrio, se pueden resumir como sigue: una porosidad lo más pequeña posible, una proporción de porosidad abierta lo menor posible, una densidad aparente elevada (= bulk density).

50 Estas propiedades las cumple el producto de circonio, mencionado con anterioridad, que es el mejor que se ofrece en la actualidad en el mercado, el cual se presenta con mayor detalle al final de la presente descripción. A temperaturas más altas de la masa fundida de vidrio ($> 1.600^\circ\text{C}$) se produce en estos productos una exudación de fase fundida del producto. Esto conduce a que la matriz de ladrillo conste en parte únicamente de granos de silicato dispuestos a modo de esqueleto, con lo cual puede infiltrarse masa fundida de vidrio y conducir a la destrucción del material refractario. Al mismo tiempo, se produce la contaminación de la masa fundida de vidrio por componentes disueltos y no disueltos del material refractario. Esto no se puede aceptar en general, en especial para masas fundidas de vidrio, para la fabricación de vidrios de gran calidad, en particular, vidrios ópticos.

60 Otro inconveniente de los productos de circonio conocidos es su poca resistencia al choque térmico. Si se produce la formación de una fisura en el ladrillo, esta se propaga rápidamente y destruye la estructura del ladrillo. En general los ladrillos conocidos deben ser calificados como extremadamente frágiles. De ello, resulta un desgaste prematuro a causa de desprendimientos o formación de fisuras. Con ello, están relacionadas pérdidas de producción y costes.

65 Para la utilización mencionada en artesas de fusión de vidrio se utilizan también productos cerámicos refractario a base de óxido de aluminio (Al_2O_3) o combinaciones de Al_2O_3 y ZrO_2 .

La invención se plantea el problema de ofrecer un producto cerámico refractario, el cual pueda ser utilizado para la mampostería de artesas de fusión de vidrio, en especial de artesas de fusión de vidrio para la fabricación de vidrios de gran calidad. A estos pertenecen, entre otros: vidrios ópticos, vidrios resistentes a altas temperaturas, tipos de vidrio especialmente puros. En este contexto el producto debe presentar, de manera acumulativa, muchas de las propiedades siguientes: una gran resistencia a la temperatura, una buena resistencia a los choques térmicos, un comportamiento a la corrosión favorable, una cierta elasticidad de la estructura. Además, deben evitarse lo mas ampliamente posible contaminaciones de la masa fundida de vidrio en la zona de contacto material de fuego/masa fundida de vidrio.

Para la solución de estos problemas se llevaron a cabo ensayos extensos. En su transcurso se obtuvieron los conocimientos siguientes:

- Además de la composición química, juega sobre todo la microestructura del producto cocido un papel determinante. Se intentó, correspondientemente, optimizar la porosidad y el tamaño de los poros así como la distribución de tamaños de poro.
- Las materias primas para la fabricación de un producto según la invención se reacondicionan en partículas finas y se llevan, a continuación, a la forma de granallas. Durante la cocción (piroporceso), se produce la formación de una estructura, en la cual desaparecen sin embargo las diferentes granallas; la estructura de granallas original se puede reconocer todavía sin embargo en el producto cocido. Al mismo tiempo, se estableció que la composición estructural, en especial las zonas entre las granallas (originales), pueden tener una influencia especial sobre las propiedades del producto (en especial la propiedades del producto de productos moldeados, como ladrillos (bricks)).

Según esto, la invención se refiere en su forma de realización más general a un producto refractario, cerámico, cocido con las características de la reivindicación 1.

Una característica esencial la representan, de acuerdo con esto, el tamaño de poro y la distribución de tamaños de poro. La parte mayoritaria de los poros ($> 50\%$ de la totalidad del volumen de poros abiertos) debe estar en un intervalo de tamaños de poro ("banda de poros") estrecho. Dentro del intervalo de poros mencionado de $\geq 1\ \mu\text{m}$ hasta $\leq 15\ \mu\text{m}$ son posibles valores límite superiores a $10\ \mu\text{m}$, $8\ \mu\text{m}$, $7\ \mu\text{m}$ ó $5\ \mu\text{m}$. El valor límite inferior puede ser también de 2 o $3\ \mu\text{m}$. En la medida en que el límite superior esté por encima de $5\ \mu\text{m}$, se puede elegir el límite inferior para $5\ \mu\text{m}$. Típicamente, una gran parte de los poros está en el intervalo de 1 a $5\ \mu\text{m}$ o 1 - $10\ \mu\text{m}$.

Según la definición, los poros relevantes según la invención se refieren a un intervalo de poros/banda de poros, en el cual los poros más grandes registrados tienen un tamaño que es \leq a 10 veces el tamaño del poro más pequeño en este intervalo, es decir, por ejemplo, está en los siguientes intervalos de poro: 1 a $10\ \mu\text{m}$ o 4 - $14\ \mu\text{m}$.

La proporción de los poros de este tipo en la porosidad abierta total es, según diferentes formas de realización, superior al 60% , superior al 70% , aunque también superior al 80% .

Los tamaños de poro y la distribución de poros fuera de la proporción definida según la invención (designada en lo que sigue como "microporosidad") no son críticos. Estos "poros residuales" pueden presentar, por ejemplo, diámetros de poro de hasta $400\ \mu\text{m}$ ("macroporosidad"). En un producto, en el cual por ejemplo el 60% de los poros abiertos está en el intervalo de 1 - $10\ \mu\text{m}$, otros poros abiertos pueden presentar un diámetro $< 1\ \mu\text{m}$. En especial, en productos de materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ se determinó que, por debajo del valor límite inferior para la zona de acumulación importante según la invención de poros abiertos (aquí, por ejemplo: 1 - $10\ \mu\text{m}$) se puede producir una segunda zona de acumulación. Si se representan los diámetros de poro frente a la porosidad abierta relativa en $\%$ resulta un segundo "peak" en un segundo intervalo de tamaños de poro, para el cual es válido de nuevo que el valor máximo es menor o igual al décuplo del valor mínimo, es decir, por ejemplo, $0,05$ a $0,5\ \mu\text{m}$ ó $0,08$ a $0,8\ \mu\text{m}$ (llamado en lo que sigue también "nanoporosidad"). La proporción de esta nanoporosidad (dentro del intervalo de la microporosidad) es, típicamente, \leq al 20% de la porosidad abierta total, si bien puede ser también \leq al 40% ó \leq al 45% .

Dicho con otras palabras: cuanto más poros ($\leq 15\ \mu\text{m}$, preferentemente $\leq 10\ \mu\text{m}$ de diámetro) están a ser posible en un intervalo de tamaños de poro estrecho (banda de poros) tanto más favorable es el efecto que estos tienen sobre las propiedades de producto. Esto es válido en especial para la resistencia a la corrosión y la resistencia al cambio de temperatura, aunque también para la resistencia a la compresión en frío, antes y después de tratamiento con temperatura.

La porosidad abierta puede ser del 4 al 30% , según ciertas formas de realización hasta el 25% en vol., hasta el 20% en vol. o hasta el 18% en vol., para límites inferiores de alternativamente el 5% en vol., el 8% en vol. ó el 14% en vol. El tamaño de grano (finura) de los componentes de relleno, el tamaño y la densidad de las granallas fabricadas a partir de ellas, las condiciones de procesamiento para dar cuerpo moldeados y la cocción posterior influyen sobre el tamaño de poro y la distribución de tamaños de poro. Mediante calentamiento lento (p. ej. 10 - $25\ ^\circ\text{C/h}$) y/o tiempos de mantenimiento a temperaturas determinadas (p. ej. cada $4\ \text{h}$ a $200\ ^\circ\text{C}$, $400\ ^\circ\text{C}$ y $700\ ^\circ\text{C}$) se puede favorecer la formación de poros $< 15\ \mu\text{m}$.

Para productos sobre la base de silicato de zirconio se cumple al mismo tiempo que: puede ser ventajoso que, durante la cocción, se forme en la estructura, *in situ*, dióxido de zirconio (ZrO_2) como fase secundaria. Los granos de ZrO_2 de este tipo, los cuales están distribuidos a continuación de forma más o menos homogénea en la estructura (en la microestructura), favorecen las propiedades dúctiles favorables del producto de zirconio. Mejoran, en particular, la elasticidad de la estructura. Esto es válido, en particular, cuando los granos de ZrO_2 están presentes de forma individual, es decir a distancia entre sí, en la estructura. La distancia entre partículas de ZrO_2 contiguas debe ser en cualquier caso mayor que la propia partícula. La distancia de partículas de ZrO_2 contiguas puede ser de 3 a 5 veces, aunque también más de 10 veces, del mayor diámetro de una partícula de este tipo. Las partículas de ZrO_2 están presentes, según estos, como islas en la estructura. Su proporción y el tamaño de las partículas de ZrO_2 dependen, entre otras cosas, de la pureza de la materia prima y de la temperatura de cocción. El ZrO_2 se forma, en especial, cuando las impurezas químicas en el relleno, que reaccionan con SiO_2 o que forman soluciones consistentes con silicato de zirconio y/o sílice, hacen posible la descomposición térmica del ZrSiO_4 a temperaturas más altas. Se puede influir sobre la cantidad del ZrO_2 formado, entre otras cosas mediante el tratamiento térmico (temperatura de cocción, duración de la cocción) así como la cantidad y el tipo de componentes secundarios del ZrSiO_4 .

Se estableció además que determinados aditivos, en especial óxidos tales como TiO_2 , BaO , Y_2O_3 y P_2O_5 , dependiendo de sus proporciones de masa respectivas (absolutas o relativas entre sí), son responsables de propiedades de producto mejoradas.

La relación de peso del ZrSiO_4 con respecto al ZrO_2 está comprendida, en el producto cocido, usualmente entre 80 : 20 y 98 : 2, generalmente entre 85 : 15 y 95 : 5.

Se ha demostrado que es favorable que la cocción (piroproceso) se lleve a cabo de tal manera que en la matriz se formen granos de ZrO_2 libres los cuales, por ejemplo, presenten un diámetro $d_{90} < 10 \mu\text{m}$. Estos granos aparecen con frecuencia en grupos en el interior de la estructura. Las islas formadas de esta manera por varios granos de ZrO_2 tienen una forma la cual se puede designar, en la imagen de sección, como de tipo gusano o de tipo dedo (ver "Z" en la Fig. 2a). En ocasiones las partículas de ZrO_2 individuales han crecido sin embargo también dando agregados tridimensionales inespecíficos, cuyo mayor "diámetro" puede ser superior a $50 \mu\text{m}$. Estas islas de ZrO_2 , dispuestas distanciadas entre sí, optimizan la microestructura de la estructura en lo que se refiere a las propiedades de producto deseadas.

Con ello el producto de zirconio según la invención se diferencia ya en por lo menos dos propiedades de la estructura del estado de la técnica, sobre la base de silicato de zirconio puro, mencionado en la introducción de la descripción. La proporción de porosidad abierta es claramente mayor; los tamaños de poro son relativamente pequeños y están en un intervalo de tamaños de poro estrecho. En el producto de zirconio conocido, mencionado al principio, los poros se distribuyen de forma más o menos uniforme a lo largo de un intervalo de tamaños de poro comprendido entre 15 y $500 \mu\text{m}$. Se hace referencia a las formas de realización que aparecen al final de la presente descripción así como a las figuras correspondientes.

En el marco de los ensayos previos mencionados han resultado las optimizaciones siguientes:

La densidad aparente de un producto de zirconio debería ser $\geq 3,8 \text{ g/cm}^3$. En la medida en que el producto de zirconio presente una densidad aparente comprendida entre 3,8 y $4,1 \text{ g/cm}^3$, se pueden conseguir de manera tendencial propiedades de producto ventajosas, cuando más del 70 %, preferentemente más del 80 %, del volumen de poro abierto están formados por poros con un diámetro máximo $< 5 \mu\text{m}$.

En productos de zirconio con una densidad aparente superior a $4,1 \text{ g/cm}^3$ el diámetro máximo de la mayor parte de los poros es tendencialmente menor, por ejemplo $< 4 \mu\text{m}$ ó $< 3 \mu\text{m}$. La invención comprende también productos de zirconio con una densidad aparente $> 4,3 \text{ g/cm}^3$.

La estructura del producto de zirconio consiste, según una forma de realización, en estructuras de tipo granalla con un diámetro de hasta 5 mm, retrotrayéndose estas a las granallas en el relleno (batch) (de polvo de ZrSiO_4 de partícula fina: tamaño de partícula $< 50 \mu\text{m}$, preferentemente $< 30 \mu\text{m}$ ó $< 10 \mu\text{m}$, con la adición de medio auxiliar de sinterización). La temperatura de cocción está comprendida usualmente entre 1.550 y 1.600 °C. La temperatura de utilización puede estar por encima.

La descripción anterior referida al tamaño de poro y a la distribución de tamaños de poro es también válida para productos hechos con otros materiales. A estos pertenecen productos sobre la base de Al_2O_3 . En el relleno de materia prima el óxido de aluminio presenta (p. ej. como alúmina tabular o corindón, alúmina calcinada) por ejemplo un tamaño de grano de partida $\leq 100 \mu\text{m}$ (con frecuencia: $< 50 \mu\text{m}$, también con porciones $< 20 \mu\text{m}$). Este material pulverulento es comprimido (presión de compresión: p. ej. 100-200 MPa) a continuación, con adición de solución de aglutinante, p. ej. alcohol de polivinilo granulado (tamaño de granalla buscado 1-5 mm), para dar piezas conformadas (presión de compresión: p. ej. 100-200 MPa), y cocido, por ejemplo a 1.600-1.750 °C. Los "poros en forma de ranura", que se describen a continuación con mayor detalle, de la zona de contacto de granallas contiguas

se pueden favorecer mediante una velocidad de calentamiento constante de por ejemplo 10-25 °C/h.

Esto es válido esencialmente de forma análoga para productos a base de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ con las siguientes peculiaridades: las proporciones de masa $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ están comprendidas, típicamente, entre 75:25 y 98:2. Es ventajoso que ambos óxidos sean añadidos con tamaños de grano diferentes en el relleno. El ZrO_2 es preferentemente el material más fino. Se utiliza, por ejemplo, ZrO_2 con un tamaño de grano $d_{90} \leq 8 \mu\text{m}$ ó $\leq 2 \mu\text{m}$, Al_2O_3 con un tamaño de grano $d_{90} > 10 \mu\text{m}$ (hasta 100 μm). Con ello, se optimizan los tamaños de poro y la distribución de poros. Las partículas de ZrO_2 pequeñas favorecen espacios intermedios entre las partículas de Al_2O_3 más grandes. El piroproceso puede estar estructurado de tal manera que ZrO_2 tetragonal se convierta en ZrO_2 monoclinico. Al mismo tiempo se inician microfisuras en el interior de la estructura de matriz de Al_2O_3 , dado que el ZrO_2 monoclinico presenta un volumen aproximadamente un 3 % mayor que la forma tetragonal. Estas microfisuras dan lugar a poros con diámetros en el intervalo $\leq 15 \mu\text{m}$ hasta la nanoporosidad mencionada ya con anterioridad. Al mismo tiempo se forma también el segundo intervalo de frecuencia mencionado con anterioridad de nanoporos en el intervalo $\leq 15 \mu\text{m}$ ($\leq 10 \mu\text{m}$) esencial según la invención (ver la Fig. 8). Con ello se reduce, en interacción con el primer intervalo de frecuencia de poros y poros $> 15 \mu\text{m}$, un avance de fisura en el producto cocido. Se mejora la ductilidad del producto. El comportamiento frente a choque térmico es según lo esperado.

Como se ha explicado, los poros se pueden subdividir en varias clases: la parte mayoritaria está en una banda de poroso muy estrecha con un tamaño de poro pequeño ("microporosidad"); dentro de esta microporosidad pueden aparecer acumulaciones de poros muy pequeños (nanoporos). Además, existen poros más grandes, que incluyen "poros de tipo ranura", como está representado a continuación.

Se influye de manera favorable sobre la ductilidad del producto cuando se forman en la zona de superficie límite de las estructuras de tipo granalla poros ("S" en la Fig. 2b) de tipo ranura (de tipo superficial) con una relación longitud respecto a anchura: diámetro (altura) > 1 , preferentemente > 7 , > 10 ó > 30 . Esto se puede conseguir, entre otras cosas, mediante una densidad en verde diferente de las granallas y/o mediante un control del proceso de cocción. Estos "poros de tipo superficial o ranura" se pueden describir como espacios huecos planos con una superficie de base relativamente grande, que se extienden a lo largo (sobre) la superficie de granalla. Estos poros crean una distancia entre superficies de grano contiguas. Su longitud y anchura puede ser de varios 100 μm , típicamente de 250 a 700 μm . El "diámetro", es decir la distancia entre superficies de limitación opuestas, es usualmente $< 100 \mu\text{m}$, típicamente de 5 a 40 μm .

El tamaño y la forma de estos poros puede ser ajustado, mediante optimización correspondiente entre el tamaño de las granallas, por un lado, y la temperatura de cocción, por el otro. Otras posibilidades de ajustar estos poros similares a ranuras entre límites de grano contiguos consiste en variar la finura del polvo, a partir del cual se forman las granallas. Otras posibilidades de formar de manera selectiva los poros mencionados son: variación de la resistencia de las granallas durante la preparación, variación de la densidad de las granallas, modificación del recorrido de la temperatura durante la cocción, modificación de la temperatura de cocción.

Estos puntos defectuosos entre las estructuras de tipo granalla aumentan la porosidad total del producto. Apoyan sin embargo la influencia positiva de la elasticidad de la estructura del ladrillo y se aceptan por ello explícitamente, al contrario que para el estado de la técnica.

Además de estos parámetros físicos el producto según la invención se puede ajustar, de manera adicional o selectiva, mediante su composición química.

La invención comprende productos de:

- silicato de circonio (ZrSiO_4)
- $\text{ZrSiO}_4 + \text{ZrO}_2$ [80 : 20 hasta 98 : 2]
- Al_2O_3
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ [75 : 25 hasta 98 : 2]

En [] se mencionan proporciones de masa típicas en el relleno. Son posibles componentes secundarios (hasta un 10 % en m.).

Para un producto de circonio se cumple al mismo tiempo: además de componentes secundarios usuales en un material de silicato de circonio, en especial Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 , se determinó que en especial el BaO , Y_2O_3 y el P_2O_5 pueden influir de forma positiva sobre las propiedades del producto.

Estos óxidos se pueden mezclar de manera selectiva, en la medida en que no son parte integrante del silicato de circonio utilizado.

La proporción total de TiO_2 , BaO , Y_2O_3 y P_2O_5 puede ser de hasta un 2,5 % en masa, siendo favorable una proporción del 1,0 % en masa. Al mismo tiempo, la proporción de P_2O_5 puede ser de hasta el 0,05 % en masa.

La relación entre BaO con respecto a la suma $Y_2O_3 + Al_2O_3 + HfO_2 + TiO_2$ está comprendida, según una forma de realización, entre $2 \cdot 10^{-2}$ y $4 \cdot 10^{-2}$, en especial entre $2,5 \cdot 10^{-2}$ y $3,5 \cdot 10^{-2}$.

La relación de la suma de los óxidos BaO + TiO₂ + Al₂O₃ + Y₂O₃ + HfO₂ con respecto al P₂O₅ puede estar entre 50 y 300, en especial entre 65 y 250.

El ajuste de los componentes secundarios permite fabricar productos de circonio con una densidad aparente de hasta 4,4 g/cm³ para temperaturas de cocción de hasta 1.600 °C. Hay que tener en cuenta también la proporción de SiO₂, que procede de la descomposición térmica del ZrSiO₄. Hay que tener en cuenta también la proporción de SiO₂. En particular, para la obtención de densidades aparentes más altas para el producto cocido pueden ser de ayuda las siguientes proporciones de materias primas:

- polvo de silicato de circonio con una fracción granulométrica < 30 µm, de ella 30 % en peso < 10 µm ó
- polvo de silicato de circonio con un tamaño de grano < 10 µm.

El producto cocido que se especifica a continuación (tiempo de cocción total: frecuentemente 100 a 250 horas, de ellas 2-20 h a temperatura máxima) satisface las exigencias impuestas y presente, por ejemplo, las siguientes propiedades:

Se llevó a cabo un ensayo de corrosión según ASTM C 621 – 84, si bien se utilizaron cuerpos de probeta con unas dimensiones de 120 x 25 x 13. La temperatura del ensayo fue de 1.550 °C, el tiempo de mantenimiento fue de 260 horas. Los cuerpos de probeta fueron sumergidos, en un ensayo estático, a 60 mm de profundidad en una masa fundida de borosilicato con la siguiente composición: SiO₂: 80,5, Al₂O₃: 2,5, (Na+K)₂O: 4,0, B₂O₃: 11,5, otros 1,5 (todas las indicaciones en % en masa). La corrosión se determinó en dos puntos del cuerpo de probeta sumergido, a) en la superficie de la masa fundida de vidrio y b) 30 mm por debajo de la superficie de la masa fundida de vidrio. Al mismo tiempo se compararon un producto según la invención con el productor de silicato de circonio conocido mencionado al principio. En el caso del producto conocido se produjo una exudación de fase fundida en forma de perlas sobre la superficie del ladrillo y una corrosión claramente reconocible. El producto según la invención no mostró manifestaciones de este tipo. Es por ello adecuado en especial para la utilización en artesas de fusión de vidrio para la fabricación de vidrios ópticos, en los cuales hay que evitar las contaminaciones en la medida que sea posible.

Entre los productos de comparación mencionados se llevó a cabo otro ensayo referido a determinación del flujo bajo presión (según DIN EN 993-9). Los datos obtenidos para el producto según la invención fueron de hasta un 50 % por debajo de los correspondientes al producto según el estado de la técnica. La causa de ello podría ser la composición estructural específica del producto según la invención.

Se llevó a cabo otro ensayo de comparación referente al comportamiento frente a choque térmico (según DIN 51068). Mientras que en el producto según el estado de la técnica aparecieron, ya después de dos cambios de temperatura, grandes fisuras, el producto según la invención estaba libre de fisuras, bajo las mismas condiciones de ensayo, después de dos cambios de temperatura. Después de siete cambios de temperatura el producto conocido estaba completamente destruido. En el producto según la invención, si bien se establecieron fisuras, se produjo una destrucción sin embargo después de ≥ 10 cambios de temperatura. Aquí son también determinantes la composición estructural descrita así como las propiedades físicas resultantes de ella de que se pueda absorber más energía. Se forman menos fisuras y más pequeñas que en el estado de la técnica. La estructura es en un producto según la invención claramente "más flexible" que en el producto conocido. Las mediciones correspondientes se llevan a cabo al mismo tiempo mediante ensayo de corte de cuña, como se describe en el documento PCT/EP2005/002226. Este documento es accesible públicamente desde el 24.06.05 a través de la biblioteca del Institut für Gesteinhüttenkunde en la Universidad del Carbón y del Acero Leoben, con la dirección: Peter-Tunner-Strasse 5, A 8700 Leoben.

Mediante otras optimizaciones ha resultado un producto de circonio cuya estructura presenta el siguiente análisis de óxidos (en % en masa):

ZrO ₂ :	62-65
SiO ₂ :	32-34
Al ₂ O ₃ :	0,5 – 1,5
TiO ₂ :	0,5-2
HfO ₂ :	0,6 – 1,5
Y ₂ O ₃ :	0,1-0,5
BaO:	0,03-0,3
P ₂ O ₅ :	0,01-0,05
Fe ₂ O ₃ :	0,01-0,1.

Otros óxidos tales como Na₂O, MgO, K₂O, CaO, V₂O₅, Cr₂O₃, MnO, NiO son posibles en proporciones en cada caso < 0,1 % en masa.

La fabricación del producto de circonio comprobado es, por ejemplo, como sigue:

Polvo de silicato de circonio ($< 30 \mu\text{m}$) es preparado, con un medio auxiliar de sinterización (TiO_2), para dar granallas (diámetro 3-5 mm) y es comprimido a continuación, a una presión de compresión de 150 MPa, para dar una pieza conformada y es cocido a 1.580°C . Las propiedades físicas del producto son como sigue:

densidad aparente: $3,8 \text{ g/cm}^3$
porosidad abierta: 17 % en vol.

Para productos según la invención se determinaron los datos siguientes:

densidad aparente: $4,1 \text{ g/cm}^3$
porosidad abierta: 9 % en vol.

6

densidad aparente: $4,3 \text{ g/cm}^3$
porosidad abierta: 5 % en vol.

Para la distribución del tamaño de los poros del producto comprobado: ver la Figura 1. El diagrama muestra, sobre la abscisa, el diámetro de los poros en μm , sobre la ordenada la porosidad abierta en % relativo y ello en representación de histograma (de barras) y como curva de acumulaciones.

Composición estructural: ver las Figuras 2a, 2b, permitiendo la Fig. 2b reconocer bien los poros "S" de tipo fisura (en sección).

Diagrama de fuerza/desplazamiento (según el test de corte de cuña): ver la Figura 3.

La Figura 4 muestra la distribución de tamaños de poros del producto de comparación, de un producto de silicato de circonio convencional conocido y la Figura 5 el diagrama de fuerza/desplazamiento correspondiente.

Cabe destacar la distribución de tamaños de poro claramente distinta así como el diagrama fuerza/recorrido diferente.

La Fig. 6a muestra los tamaños de poro y la distribución de tamaños de poro para el producto según la invención de Al_2O_3 , el cual se obtuvo de un material pulverulento (tamaño de grano $< 100 \mu\text{m}$) tras granulación (con la utilización de alcohol de polivinilo como medio auxiliar de granulación) para dar granallas de alcohol de polivinilo con un diámetro de hasta 5 mm, compresión para dar una pieza conformada (presión de compresión: 140 MPa) y cocción (tiempo total de cocción: 200 h, de las cuales 20 h a la $T_{\text{máx.}} = 1.720^\circ\text{C}$). La porosidad abierta total es del 15,8 % en vol., la densidad aparente de $3,2 \text{ g/cm}^3$. La imagen 6b muestra la distribución de poros en una probeta análoga después de 8 h de mantenimiento a como máx. 1.770° . La porosidad abierta total es de 9,1 % en vol.. En ambos casos la distribución específica de poros se puede reconocer con una proporción de aproximadamente el 60 % en vol. (Fig. 6a) respectivamente aprox. 80 % en vol. en el intervalo de 0,6-6 μm (Fig. 6a) respectivamente 0,8-8 μm (Fig. 6b). La Fig. 7 muestra la estructura correspondiente. La estructura de granallas (con contornos de las granallas "G" originales) se puede todavía reconocer. Algunos de los poros en forma de ranura/superficie mencionados con anterioridad entre las granallas están marcados.

La representación según la Fig. 8 corresponde a las representaciones de las Figs. 6a, b, si bien aquí para un producto del 92 % en masa de Al_2O_3 y el 8 % en masa de ZrO_2 , después de 20 h de mantenimiento en el piroproceso (tiempo total de cocción: 180 h) a como máximo 1.720°C . La porosidad abierta es del 11,2 % en vol.. Además del peak esencial en la curva de distribución entre 1 y 10 μm , se puede reconocer un segundo peak entre 0,07 y 0,5 μm , el cual describe la nanoporosidad mencionada. Las Figs. 9a, b muestran imágenes de estructura correspondientes con ampliaciones de 2000 y 6000. Las partículas claras son granos de ZrO_2 ("Z"), rodeados por la matriz de Al_2O_3 ("K"). Un poro está designado mediante "P". "N" muestra una "nanofisura" con una anchura de fisura de menos de 0,01 μm . Los granos de ZrO_2 constan, en parte, de partículas de ZrO_2 individuales, en parte de partículas de ZrO_2 sinterizadas juntas. La resistencia a la compresión en frío del producto después de 30 cambios de temperatura, según DIN 51068, parte 1, fue en cada caso superior a 270 MPa (determinada según DIN EN 993-5). El producto comparable, según el estado de la técnica. El cual se fabricó mediante procedimiento de fundición, tuvo únicamente una resistencia a la compresión en frío (después de 30 cambios de temperatura) de 27 MPa.

La resistencia a la compresión en frío (DIN EN 993-5) del producto según la invención antes del tratamiento con temperatura fue de aprox. 280 MPa. En comparación: aprox. 60 MPa para un producto de comparación del 99 % de Al_2O_3 con una distribución de poros similar a la Fig. 4. La resistencia a la flexión en caliente según DIN EN 993-7 a 1.400°C fue de 32 MPa, la del producto de comparación fue de 5,5 MPa.

En la medida en que con anterioridad se hayan hecho, en la descripción anterior, indicaciones acerca de la porosidad, en especial del tamaño de poro, de la distribución de tamaños de poro y de la porción total de porosidad abierta, estas se refieren a las definiciones y métodos de determinación correspondientes según British Standard BS 1902-3.16: 1990. Las mediciones mediante porosimetría de penetración por mercurio según esta norma tuvieron

lugar con un aparato del tipo Micromeritics Auto Pore IV, 9400 V 105 para 10 segundos de tiempo de equilibrado (fase de compensación) por escalón de presión (nivel de presión).

- 5 Además de los tamaños de poro y de la distribución de tamaños de poro se determinó, a partir del volumen de poro abierto obtenido de las mediciones, también la densidad aparente, como se indica en la norma, de manera que los valores de densidad indicados se refieren asimismo a esta norma.

10 En las Figs. 1, 4, 6a, 6b y 8 significan: A = porosidad abierta relativa; B = diámetro de poro en μm y C = distribución de poros en %.

En las Figs. 3 y 5, las cuales muestran en cada caso un diagrama fuerza/desplazamiento, que se obtuvo en el producto cocido tras la realización del ensayo de corte de cuña a 1400 °C, designa "V" la carga vertical F_v [N] y "D" el desplazamiento vertical δ_v [mm].

- 15 Las características dadas a conocer en las reivindicaciones, la descripción y las figuras pueden ser esenciales, tanto individualmente como en combinaciones, para la solución del problema planteado.

REIVINDICACIONES

1. Producto refractario cerámico cocido, cuya estructura consiste en > 90 % en masa de por lo menos uno de los siguientes grupos de materiales:
 - a) ZrSiO_4
 - b) $\text{ZrSiO}_4 + \text{ZrO}_2$
 - c) Al_2O_3
 - d) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ y
 - e) posee una porosidad abierta del 2 al 30 % en volumen, en el que
 - f) más de la mitad de la porosidad abierta consiste en poros, cuyo diámetro $\geq 1 \mu\text{m}$ y cuyo diámetro máximo es de $15 \mu\text{m}$ y estos poros están en un intervalo de tamaño de poro, cuyo valor máximo es menor o igual a 10 veces el valor mínimo.
2. Producto según la reivindicación 1, en el que más de la mitad de la porosidad abierta consiste en poros con un diámetro $\leq 10 \mu\text{m}$.
3. Producto según la reivindicación 1, en el que más de la mitad de la porosidad abierta consiste en poros con un diámetro $\leq 5 \mu\text{m}$.
4. Producto según la reivindicación 1, en el que más del 60 % de la porosidad abierta consiste en poros con un diámetro $\leq 10 \mu\text{m}$.
5. Producto según la reivindicación 1, en el que los poros están en un intervalo de tamaño de poro, cuyo valor máximo es menor o igual que 7 veces el valor mínimo.
6. Producto según la reivindicación 1, cuya porosidad abierta es del 2 al 25 % en volumen, en particular del 5 al 18 % en volumen.
7. Producto según la reivindicación 1, cuya estructura presenta granos de ZrO_2 formados *in situ* durante la cocción.
8. Producto según la reivindicación 1, cuya estructura contiene ZrO_2 en estructura cristalina monoclinica.
9. Producto según la reivindicación 1, con una densidad aparente $> 3,2 \text{ g/cm}^3$, en particular $> 3,8 \text{ g/cm}^3$.

Fig. 1

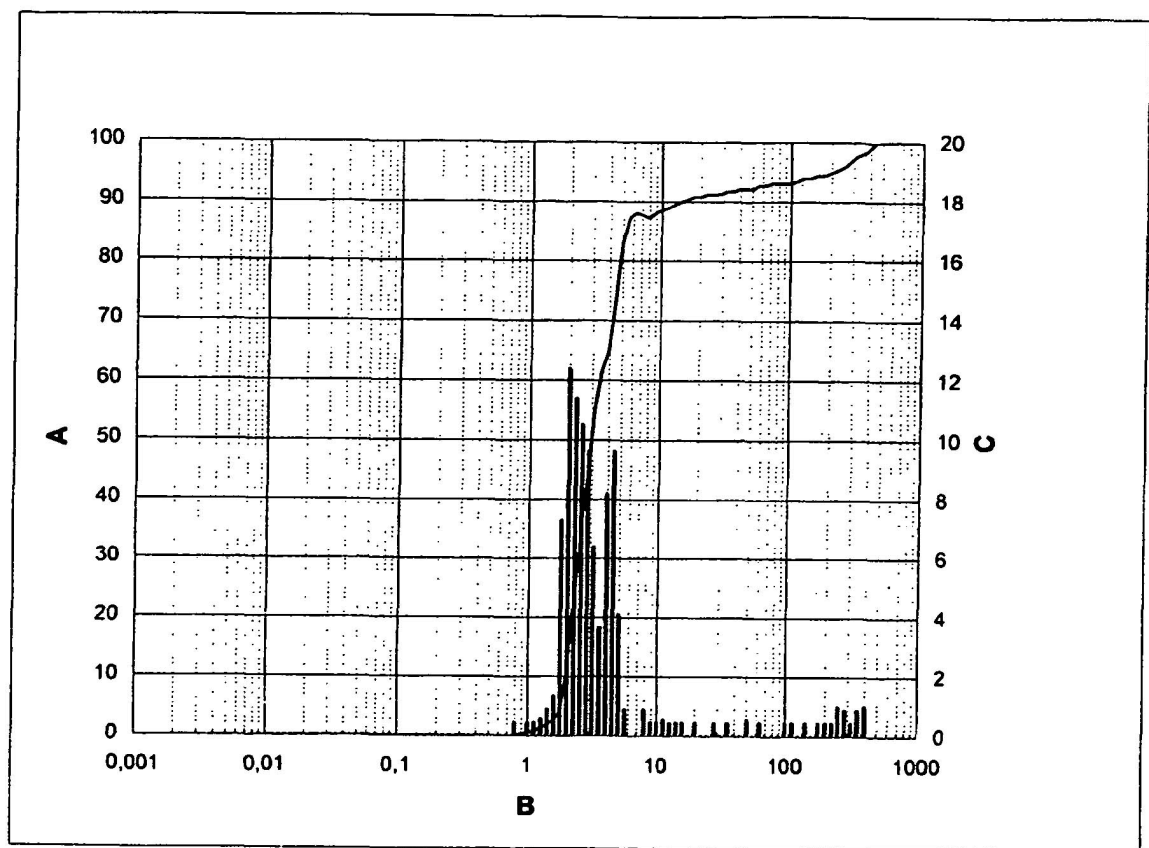


Fig. 2a

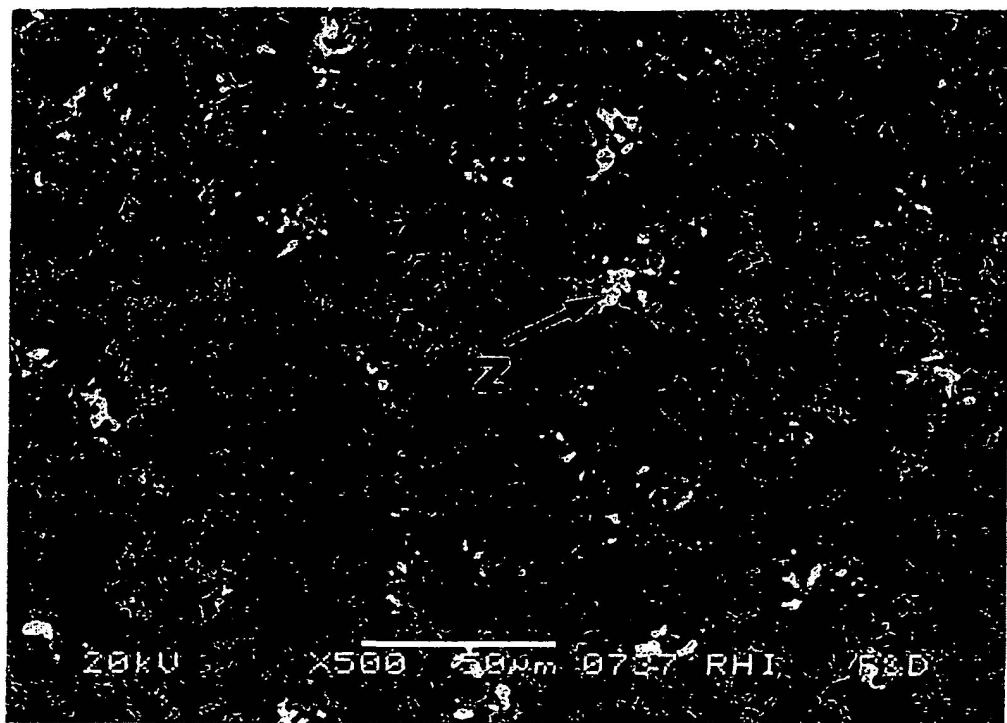


Fig. 2b

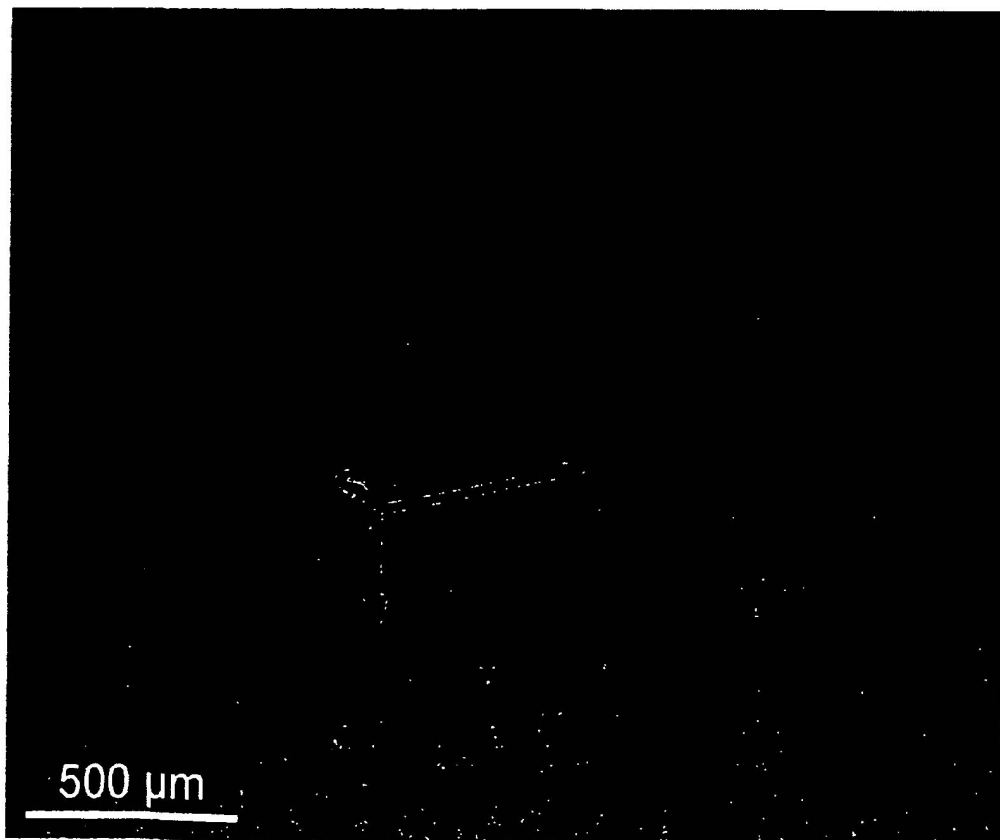


Fig. 3

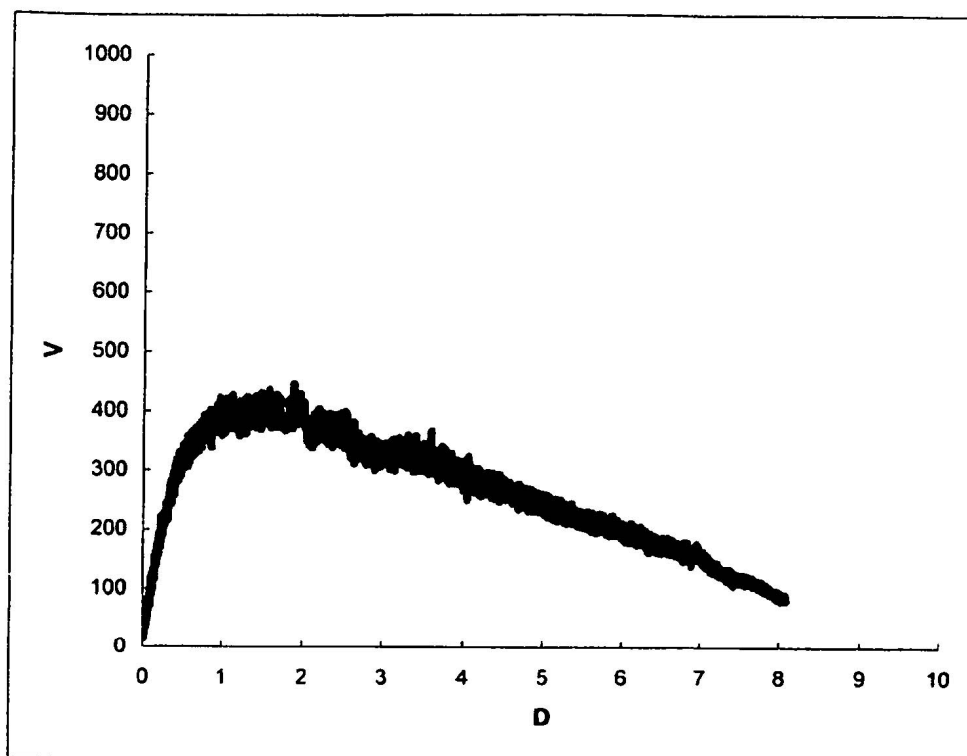


Fig. 4

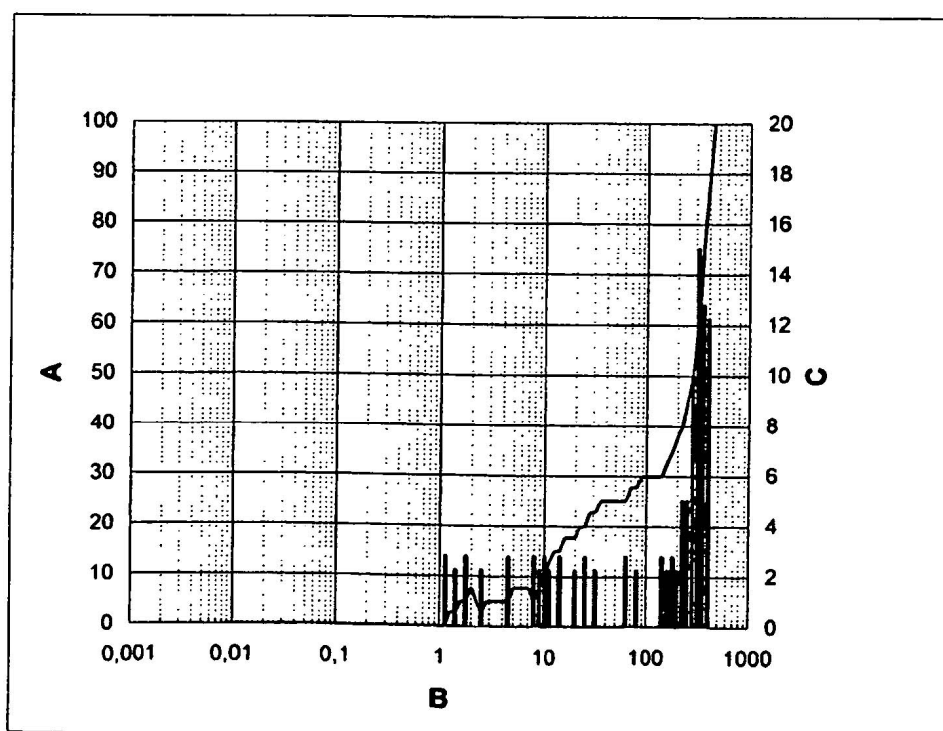


Fig. 5

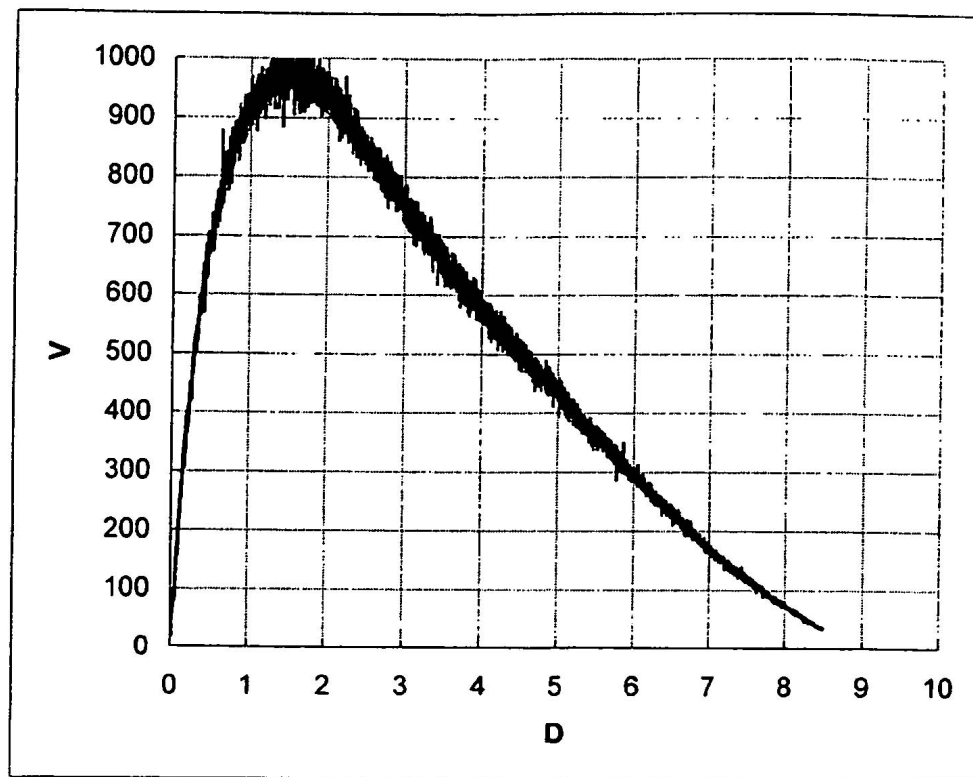


Fig. 6a

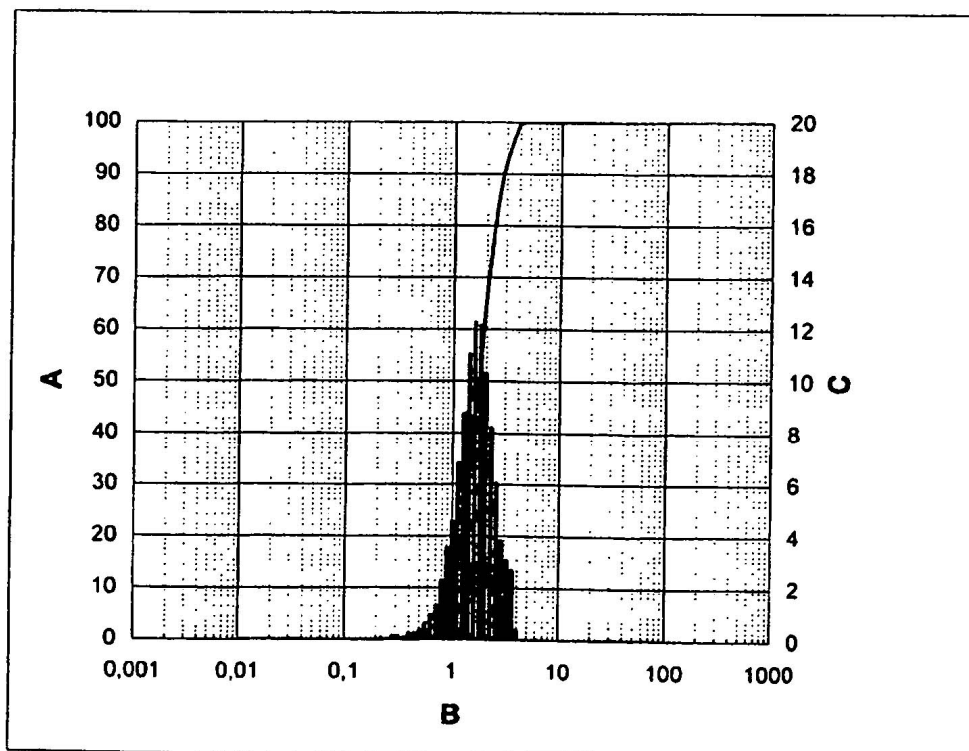


Fig. 6b

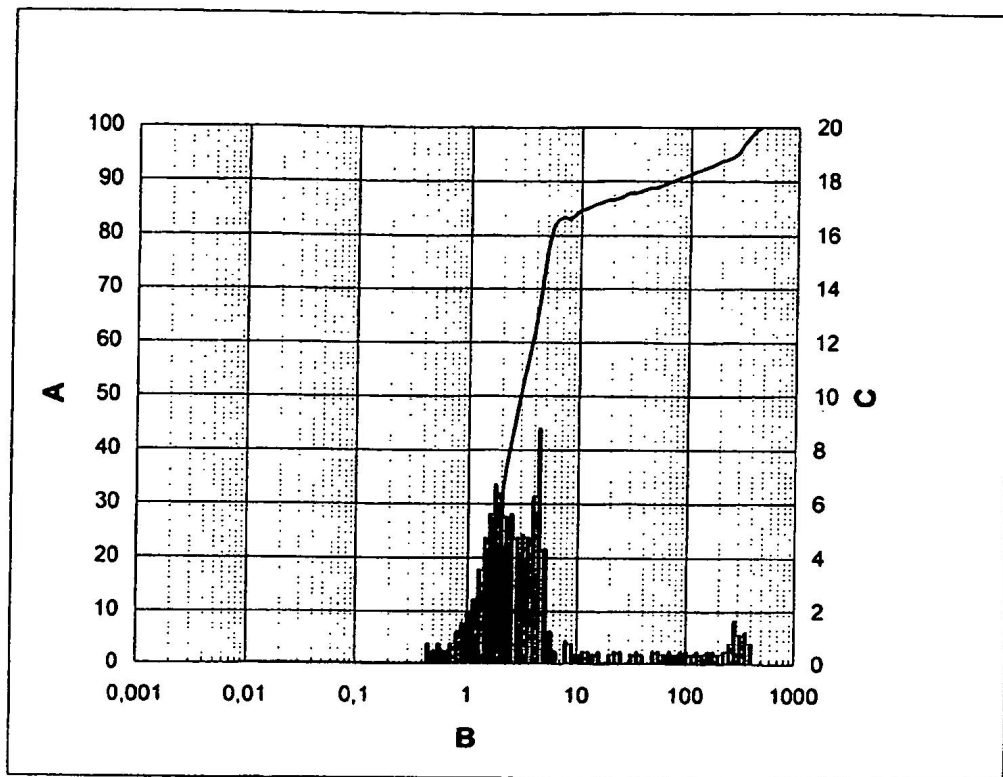


Fig. 7

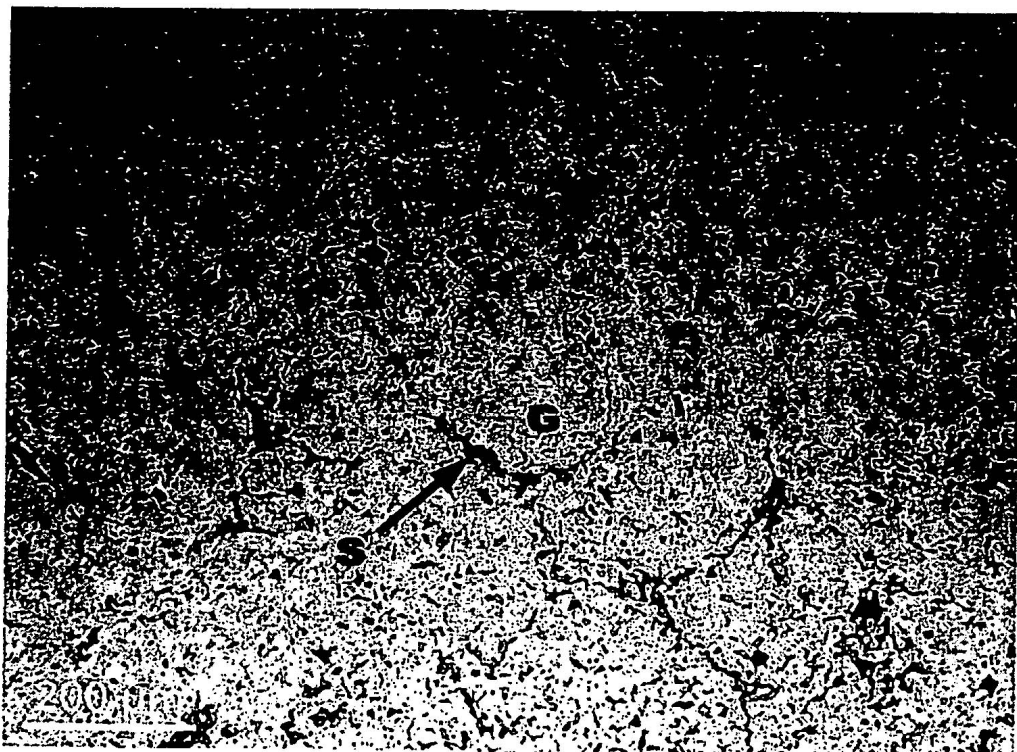


Fig. 8

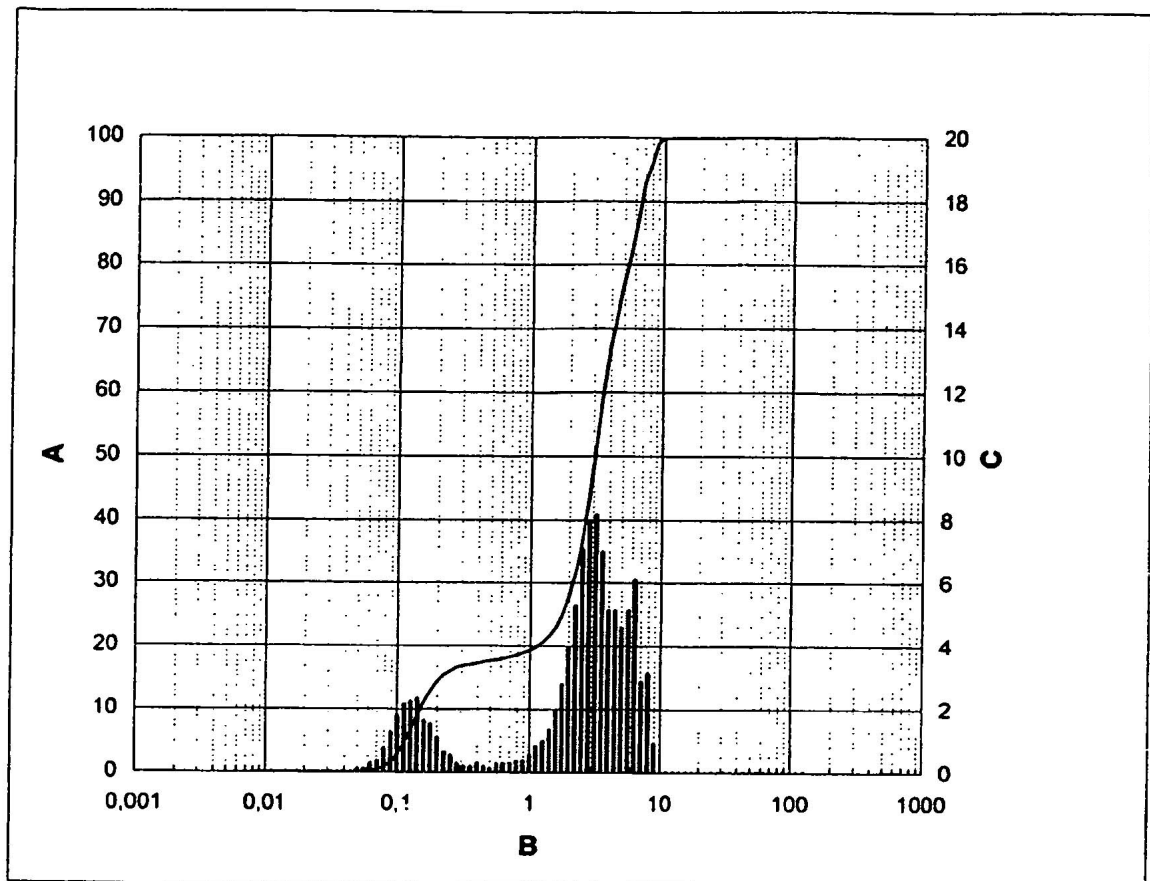


Fig. 9a

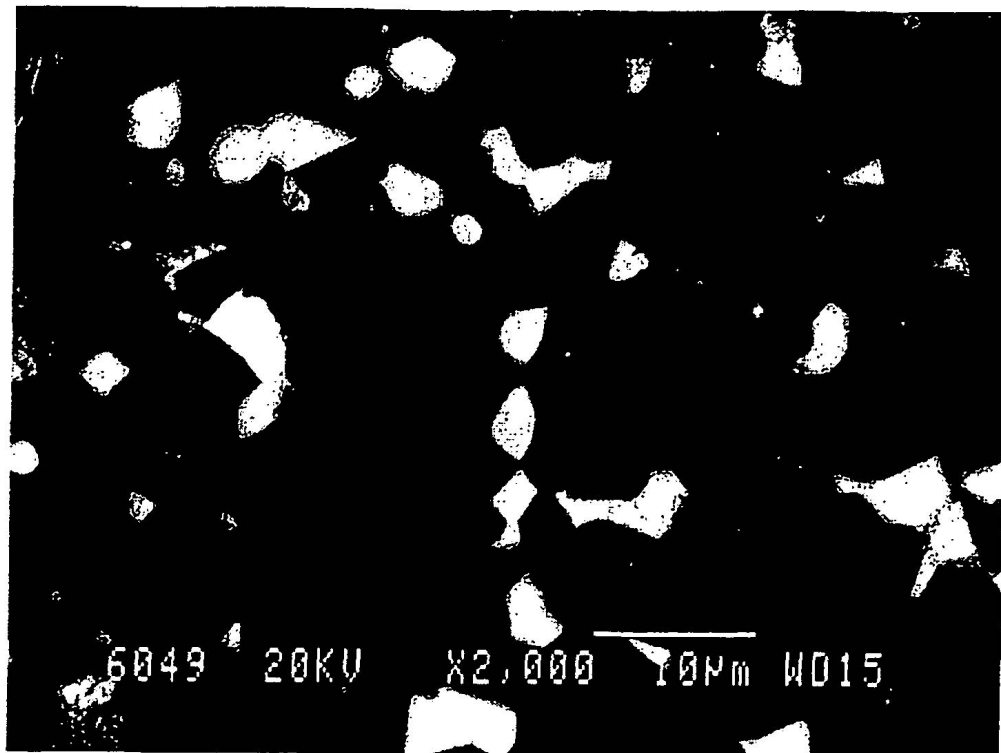


Fig. 9b

