

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 215**

51 Int. Cl.:

C04B 41/45 (2006.01)

C30B 15/10 (2006.01)

F27B 14/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2009 PCT/US2009/068431**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.07.2010 WO10078019**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009 E 09836937 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2370376**

54 Título: **Método de impregnación de crisoles y artículos refractarios**

30 Prioridad:

31.12.2008 US 346939

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

10.07.2017

73 Titular/es:

**ZIRCOA INC. (100.0%)
31501 Solon Road
Solon, OH 44139, US**

72 Inventor/es:

JUST, ARDEN, L.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 623 215 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

Método de impregnación de crisoles y artículos refractarios

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere, en general, a crisoles refractarios y otros artículos refractarios, y, más en particular, a una capa o capas de sellado protectoras que se aplican a la superficie interior o a la superficie exterior de un crisol.

10

Antecedentes de la invención

La fundición de precisión, a menudo denominada "fundición a la cera perdida", es un proceso de fundición que permite la fabricación de piezas de metal con acabado casi final a partir de metales y aleaciones de metal. La fundición de precisión se usa habitualmente para crear formas intrincadas y complejas con una alta precisión. En los procesos de fundición de precisión se usan crisoles refractarios para fundir las aleaciones de metal. A este respecto, las aleaciones se funden en un crisol y, a continuación, se vierten desde el crisol en un molde para formar un producto de colada. Los crisoles refractarios convencionales, tales como los crisoles de circonio, tienen habitualmente una estructura porosa que, en parte, aumenta la resistencia al choque térmico y que, además, minimiza la posibilidad de agrietamiento. El documento US 2007/0196683 A1 describe un sistema de fundición de precisión para producir un artículo colado a partir de un metal reactivo que está libre de una capa superficial no deseada, asociada en general con la reacción entre el metal fundido y una lingotera que está sustancialmente libre de sílice.

15

20

25

30

35

Ciertas aleaciones de metal son más reactivas que otras con materiales refractarios y pueden reaccionar con la superficie interior del crisol. Las superaleaciones basadas en níquel y basadas en cobalto que tienen altas concentraciones de cromo y aleaciones de titanio son ejemplos de aleaciones más reactivas. Estas aleaciones reactivas tienden a reaccionar mecánica y/o químicamente con el material refractario, por ejemplo, circonio, que forma el crisol. Con el uso repetido, la interacción entre la aleación y el material refractario puede dar como resultado un deterioro, es decir, erosión y corrosión, de la superficie interior del crisol. La aleación fundida puede penetrar en la superficie porosa del crisol y reaccionar con el material refractario. Además, la penetración de la aleación en la superficie porosa del crisol puede provocar, además, el deterioro de la superficie puesto que el metal dentro de la superficie se solidifica y vuelve a fundirse repetidamente entre los ciclos de fundición. La fusión y solidificación repetida del metal dentro del material refractario puede provocar el agrietamiento y el desconchado del material refractario y el subsiguiente descascarillado del material refractario en la superficie del crisol. Esto no solo reduce la vida útil del crisol, sino que también puede dar como resultado inserciones del material refractario en la o las partes coladas.

40

La presente invención supera estos y otros problemas y proporciona un método de impregnación de la superficie de un crisol.

Sumario de la invención

45

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se proporciona un método de sellado de una superficie de un crisol refractario con una cerámica, que comprende las etapas de:

50

- (a) calentar un crisol refractario a una temperatura entre 100 °C y 150 °C;
- (b) aplicar un agente humectante a una superficie interior del crisol;
- (c) aplicar una barbotina cerámica que tiene una viscosidad de 0,1 a 3,5 Ns/m² (100 a 3.500 centipoise) a lo largo de la superficie interior del crisol, estando la barbotina cerámica compuesta de agua, de un agente humectante/dispersante y de un 20 % a un 80 % en peso de polvo cerámico, teniendo al menos el 90 % de dicho polvo cerámico un tamaño de partícula de menos de 1 micrómetro;
- (d) aplicar un vacío al crisol;
- (e) eliminar el exceso de barbotina de la superficie interior del crisol;
- (f) calentar el crisol para eliminar la humedad del mismo; y
- (g) cocer el crisol a una temperatura de entre 1.300 °C y 1.700 °C durante 2 a 6 horas.

55

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de sellado de una superficie y una estructura de un artículo refractario con una cerámica, que comprende las etapas de:

60

- (a) calentar un artículo refractario a una temperatura entre 100 °C y 150 °C;
- (b) aplicar un agente humectante a una superficie del artículo;
- (c) aplicar una barbotina cerámica que tiene una viscosidad de 0,1 a 3,5 Ns/m² (100 a 3.500 centipoise) a lo largo de la superficie del artículo, estando la barbotina cerámica compuesta de agua, de un agente humectante/dispersante y de un 20 % a un 80 % en peso de polvo cerámico, teniendo al menos el 90 % del polvo cerámico un tamaño de partícula de menos de 1 micrómetro;

65

- (d) aplicar un vacío al artículo;
- (e) eliminar el exceso de barbotina de la superficie del artículo; y
- (f) calentar el artículo para eliminar la humedad del mismo.

5 Una ventaja de la presente invención es un método de sellado de una superficie de un artículo refractario.

Otra ventaja de la presente invención es un método de sellado de una superficie de un artículo refractario que está expuesto a metal fundido o vidrio fundido.

10 Otra ventaja más de la presente invención es un crisol para fundir metal y aleaciones de metal.

Otra ventaja de la presente invención es un crisol como el descrito anteriormente que es más resistente al ataque químico por aleaciones de metal reactivas.

15 Otra ventaja de la presente invención es un crisol como el descrito anteriormente que tiene una superficie interior impregnada con un material para resistir la penetración de aleaciones fundidas en la superficie del crisol refractario.

Otra ventaja de la presente invención es un método de impregnación de la superficie de un crisol para mejorar la resistencia a la penetración del crisol a aleaciones de metal fundido.

20 Estas y otras ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción de una realización preferida.

Descripción detallada de la realización preferida

25 La presente invención se refiere a un método de sellado y/o de impregnación de las superficies de un artículo refractario, y, más en particular, a un artículo refractario que entra en contacto con aleaciones de metal fundido, y a un artículo sellado por dicho método. La presente invención encuentra una aplicación ventajosa en el sellado o la impregnación de un crisol refractario y se describirá con referencia a la misma. Sin embargo, se apreciará que la presente invención encuentra una aplicación en el sellado o la impregnación de otros artículos refractarios que tienen formas diferentes. En términos generales, el método de sellado de un artículo refractario comprende impregnar la superficie de un artículo con un material cerámico formado de polvo cerámico fino y, a continuación, secar o cocer el artículo y el material cerámico para formar una estructura de superficie más densa a lo largo del artículo.

35 A continuación, la invención se describirá con respecto a un método para sellar un crisol refractario. Como se emplea en el presente documento, el término "crisol" significa un recipiente refractario en forma de copa que tiene una superficie interior y una superficie exterior, en el que la superficie interior define una cavidad interior para contener material, y la superficie exterior define el exterior del recipiente. El crisol está formado de un material refractario poroso. La presente invención encuentra una aplicación ventajosa en los crisoles formados de diferentes tipos de material refractario. A modo de ejemplo y no de limitación, los crisoles de circonio, tales como los crisoles de circonio estabilizados con magnesia, los crisoles de circonio estabilizados con calcio y los crisoles de circonio estabilizados con itria, encuentran un uso ventajoso con la presente invención.

45 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la superficie interior del crisol a sellar se calienta a una temperatura entre 100 °C y 150 °C. De acuerdo con un método de sellado de la superficie interior de un crisol, un crisol refractario limpio se calienta a una temperatura entre 100 °C y 150 °C. Una vez que el crisol ha obtenido una temperatura deseada, se aplica agua a la superficie interior caliente del crisol para hidratar la misma. El agua incluye un agente humectante o un dispersante para facilitar la humidificación de la superficie del crisol refractario. En una realización preferida de la presente invención, se usa una solución acuosa y aproximadamente de un 1 % a aproximadamente un 3 % de agente humectante/dispersante. La solución acuosa puede aplicarse a la superficie por pulverización o puede aplicarse a la superficie por cepillado. La solución se aplica para penetrar en la superficie interior porosa del artículo. La humidificación de la superficie interior se repite preferentemente dos o más veces para garantizar que se humedecen todas las superficies porosas.

55 Inmediatamente después de humedecer la superficie interior del crisol, el crisol se llena con una barbotina cerámica. La barbotina cerámica está formada de una mezcla de agua y polvo cerámico. La barbotina está compuesta de agua y entre un 20 % a un 80 % en peso de un sólido cerámico. El sólido cerámico está compuesto de polvo cerámico. Al menos un 90 % del polvo cerámico tiene un tamaño de partícula de menos de 1 micrómetro. El polvo cerámico puede estar compuesto de un solo material cerámico o una mezcla de dos o más materiales cerámicos diferentes. En una realización preferida de la presente invención, la barbotina cerámica está formada de un material cerámico que coincide con la composición cerámica que forma el crisol. Se contempla, sin embargo, que puedan aplicarse otros materiales cerámicos a un crisol. Materiales cerámicos que encuentran una aplicación ventajosa en la formación de la barbotina cerámica incluyen, a manera de ejemplo y no de limitación, MgO-ZrO₂, Y₂O₃-ZrO₂, y ZrO₂ no estabilizado, CrO₂, Al₂O₃ y combinaciones de los mismos.

65 La barbotina cerámica se formula para que tenga una viscosidad de entre 0,1 y 3,5 Ns/m² (de entre 100 y 3.500

centipoise). Puede incluirse un auxiliar de sinterización en la barbotina cerámica. El auxiliar de sinterización comprende aproximadamente de un 0,1 % a aproximadamente un 1,0 % en peso de la barbotina cerámica.

5 La barbotina cerámica se aplica en el crisol mientras el artículo está todavía caliente y la superficie interior del crisol todavía está húmeda desde la humidificación anterior.

10 A continuación, se aplica un vacío a la superficie exterior del crisol. En una realización preferida, el crisol se coloca dentro de una cámara de vacío y, a continuación, el crisol se somete a un vacío de al menos 847 mbar (al menos 25 pulgadas de mercurio). El vacío se aplica durante un periodo de tiempo suficiente para hacer que la barbotina cerámica se introduzca en la superficie del crisol. A este respecto, al reducir la presión alrededor del exterior del crisol, la barbotina cerámica en el crisol se introduce en los poros a lo largo de la superficie interior del crisol. En una realización preferida de la presente invención, se aplica el vacío durante aproximadamente 5 minutos hasta aproximadamente 15 minutos. Después de la etapa de vacío, el exceso de barbotina se elimina de la superficie interior del crisol. Cualquier exceso de barbotina a lo largo de la superficie interior del crisol puede eliminarse limpiando la barbotina usando un trapo húmedo.

A continuación, se calienta el crisol para eliminar la humedad de la barbotina cerámica. Preferentemente, el crisol se calienta a una temperatura que supera los 100 °C para eliminar la humedad de la barbotina.

20 Preferentemente, las etapas anteriores de humedecer la superficie interior del crisol, impregnar la superficie de un crisol con una barbotina cerámica y secar el crisol, se repiten varias veces. Con cada etapa sucesiva de humidificación, impregnación y secado, la barbotina cerámica sella más la superficie del crisol y llena las aberturas porosas dentro de la superficie interior del crisol refractario.

25 Después de una última etapa de impregnación y secado, el crisol puede cocerse para sinterizar y unir la cerámica en la barbotina a la superficie del artículo, es decir, el crisol. Como se apreciará por los expertos en la materia, puede no ser necesaria una etapa de cocción, y el artículo, es decir, el crisol, con la cerámica seca en el mismo, puede usarse en una aplicación industrial de alta temperatura, en la que el precalentamiento a alta temperatura en el lugar o las altas temperaturas del metal fundido sobre la superficie del artículo, es decir, el crisol, dan como resultado esencialmente la sinterización de la barbotina cerámica.

35 Para ciertos sistemas cerámicos, y para los artículos usados en ciertas aplicaciones, puede ser deseable cocer el artículo antes de su uso. Como también se apreciará por los expertos en la materia, la temperatura y el tiempo necesarios para cocer un artículo específico dependerán del sistema cerámico, es decir, el material cerámico que forma el artículo base y la cerámica dentro de la barbotina cerámica, así como la configuración y tamaño del propio artículo. A modo de ejemplo y no de limitación, la mayoría de los sistemas pueden cocerse a una temperatura de entre aproximadamente 1.300 °C y aproximadamente 1.600 °C durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 6 horas para fusionar la barbotina cerámica con el material refractario formando el artículo base.

40 Por lo tanto, la presente invención proporciona un método de sellado e impregnación de la superficie de un artículo refractario para hacer dicha superficie menos susceptible a la penetración por aleaciones de metal reactivas o vidrio fundido durante su uso.

45 La presente invención se describirá más a fondo en el siguiente ejemplo, en el que un crisol de circonio estabilizado con magnesia se impregna con una cerámica de circonio estabilizada con magnesia.

EJEMPLO

50 Un crisol de circonio cocido, estabilizado con magnesia, fabricado por Zircoa, Inc., bajo la designación de Composition 3001, se calienta a una temperatura de 105 °C en un horno y se mantiene a esa temperatura durante dos (2) horas. Después de mantenerse a esa temperatura, el crisol se retira del horno. Usando una brocha con una solución acuosa y un 2 % de un agente humectante/dispersante, se humedece toda la superficie interior del crisol. La solución penetra en la superficie interior porosa del crisol. La humidificación de la superficie interior se repite dos o más veces para garantizar que todas las superficies porosas se humedezcan en preparación para recibir la barbotina de impregnación. Inmediatamente, el crisol humedecido se llena con una barbotina de impregnación.

60 La barbotina está formada de agua y óxido de circonio estabilizado con magnesia. El noventa por ciento (90 %) del óxido de circonio estabilizado con magnesia en la barbotina cerámica tiene un tamaño de partícula de menos de 1 micrómetro. El óxido de circonio estabilizado con magnesia comprende un 40 % en peso de la barbotina cerámica. La barbotina cerámica incluye un 1,0 por ciento en peso del auxiliar de sinterización.

65 La barbotina cerámica se vierte en el crisol precalentado y humedecido, llenando el crisol. A continuación, el crisol se somete a un vacío de aproximadamente 914 mbar (aproximadamente 27 pulgadas de mercurio) durante cinco minutos. Al reducir la presión alrededor del crisol, la barbotina de impregnación se introduce en la superficie interior porosa del crisol.

ES 2 623 215 T3

Después de cinco minutos, se libera el vacío y se retira el crisol. Se elimina el exceso de barbotina que permanece dentro del crisol. Cualquier exceso de barbotina se limpia de la superficie interior del crisol usando un trapo húmedo.

5 A continuación, el crisol se coloca dentro de un horno de secado durante dos (2) horas. En el crisol se realiza otro tratamiento de humidificación e impregnación y secado como el descrito anteriormente.

Después de la etapa final de impregnación y secado, el crisol se cuece a una temperatura de 1.650 °C durante 2 horas.

10 El crisol cerámico cocido resultante muestra las siguientes propiedades físicas:

Crisol convencional antes de la impregnación:

1) Porosidad 17,1 %
2) Densidad 4,66 g/cm³

15 Crisol impregnado:

1) Porosidad aparente 15,4 %
2) Densidad aparente 4,64 g/cm³
3) Peso neto después de la cocción 1,4 %

Propiedad	C3001 convencional	C3001 impregnado
Densidad aparente (g/cm ³)	4,64	4,67
Porosidad aparente (%)	17,5	17,0
Coefficiente de expansión térmica (x10 ⁻⁶ /°C, 25 a 1300 °C)	1,5	1,8
Módulo relativo de ruptura	1X	1,1X

20 El crisol impregnado muestra una resistencia mejorada a la erosión y la corrosión como resultado de una estructura de superficie más densa.

25 La descripción anterior es una realización específica de la presente invención. Debe apreciarse que esta realización se describe solo con fines de ilustración, y que pueden ponerse en práctica numerosas alteraciones y modificaciones por los expertos en la materia sin alejarse del método reivindicado. A este respecto, aunque la invención se ha descrito con respecto al sellado de un crisol refractario, la presente invención puede usarse para sellar la o las superficies de otros dispositivos refractarios que entran en contacto con materiales corrosivos, tales como metal fundido o vidrio fundido, tales como, a modo de ejemplo y no de limitación, ladrillos refractarios, boquillas refractarias
30 y compuertas deslizantes refractarias. Se pretende que todas estas modificaciones y alteraciones se incluyan en la medida en la que estén dentro del alcance de la invención que se reivindica.

REIVINDICACIONES

1. Un método de sellado de una superficie y una estructura de un artículo refractario con una cerámica, que comprende las etapas de:
- 5 (a) calentar un artículo refractario a una temperatura entre 100 °C y 150 °C;
(b) aplicar un agente humectante a una superficie de dicho artículo;
(c) aplicar una barbotina cerámica que tiene una viscosidad de 0,1 a 3,5 Ns/m² (100 a 3.500 centipoise) a lo largo de la superficie de dicho artículo, estando dicha barbotina cerámica compuesta de agua, de un agente humectante/dispersante y de un 20 % a un 80 % en peso de polvo cerámico, teniendo al menos el 90 % de dicho polvo cerámico un tamaño de partícula de menos de 1 micrómetro;
- 10 (d) aplicar un vacío a dicho artículo;
(e) eliminar el exceso de barbotina de la superficie de dicho artículo; y
(f) calentar dicho artículo para eliminar la humedad del mismo.
- 15 2. Un método como se define en la reivindicación 1, que comprende además la etapa de:
- (g) cocer el artículo a una temperatura de entre 1.300 °C y 1.700 °C durante 2 a 6 horas.
- 20 3. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que dicho agente humectante está compuesto de una solución acuosa que incluye de un 1 % a un 3 % de un agente humectante o un dispersante.
4. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que dicho vacío se aplica a dicho artículo por una cámara de vacío.
- 25 5. Un método como se define en la reivindicación 4, en el que a dicho artículo se le aplica un vacío de al menos 847 mbar (25 pulgadas de mercurio) durante 5 a 15 minutos.
6. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que las etapas (b), (c) y (d) se repiten una pluralidad de veces antes de que se cueza dicho artículo.
- 30 7. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que dicha barbotina cerámica está compuesta de un polvo cerámico seleccionado de un grupo que consiste en MgO-ZrO₂, Y₂O₃-ZrO₂, ZrO₂ no estabilizado, CrO₂, Al₂O₃ o combinaciones de los mismos.
- 35 8. Un método como se define en la reivindicación 2, en el que dicho artículo es un crisol y dicho agente humectante se aplica a la superficie interior de dicho crisol por cepillado.
9. Un método como se define en la reivindicación 2, en el que dicho artículo es un crisol y dicho agente humectante se aplica a la superficie interior de dicho crisol por pulverización.
- 40 10. Un método como se define en la reivindicación 2, en el que dicho artículo es un crisol y dicha barbotina cerámica se aplica a la superficie interior de dicho crisol llenando dicho crisol con dicha barbotina cerámica.
- 45 11. Un método como se define en la reivindicación 2, en el que dicho artículo es un crisol y dicho vacío se aplica a la superficie exterior de dicho crisol mediante una cámara de vacío.
12. Un método como se define en la reivindicación 2, en el que dicho artículo es un crisol compuesto de circonio.