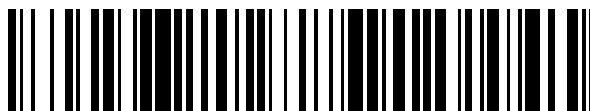


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 101**

51 Int. Cl.:

C04B 41/81 (2006.01)

C04B 38/10 (2006.01)

C04B 35/565 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2007 PCT/FR2007/050709**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2007 WO07088306**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2007 E 07731537 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 1986980**

54 Título: **Espuma cerámica de carburo de silicio recristalizado impregnada**

30 Prioridad:

01.02.2006 FR 0600942

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

25.10.2017

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET
D'ETUDES EUROPEEN (100.0%)
"LES MIROIRS", 18 AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:

**HIS, CHRISTIAN, CLAUDE;
VILLERMAUX, FRANCELINÉ;
RAFFIN, NICOLAS y
DUSSAULX, MICHEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 639 101 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

Espuma cerámica de carburo de silicio recristalizado impregnada

- 5 La invención se refiere a una pieza cerámica porosa que comprende una espuma cerámica porosa impregnada, a un procedimiento de obtención de tal pieza y a utilizaciones de tal pieza.

10 Las espumas cerámicas porosas son unos productos porosos conocidos, caracterizados por una baja densidad (del 5 al 50% de la densidad teórica). Pueden constituirse a partir de la gran mayoría de los polvos cerámicos, en particular la alúmina, el carburo de silicio, el circonio, etc.

El documento DE 100 13 378 describe una cerámica porosa que se puede utilizar como filtro, soporte de catalizador, intercambiador de calor o amortiguador de choques.

- 15 Existen varios procedimientos de fabricación que permiten obtener unas espumas cerámicas porosas.

20 El más sencillo de estos procedimientos comprende la adición de un agente porógeno en una barbotina cerámica o una mezcla para prensar. El conjunto se moldea y después se somete a un ciclo de cocción que permite quemar el agente porógeno. Quemándose, el agente porógeno deja lugar a una porosidad. Este procedimiento se describe por ejemplo en la patente EP 1 140 731 B1. Presenta el inconveniente de conducir a una liberación gaseosa (eventualmente tóxica) debido a la pirolisis del agente porógeno. Por otro lado, es difícil fabricar unas piezas gruesas ya que la liberación gaseosa es entonces difícil de efectuar (se debe poder evacuar el gas de manera homogénea).

25 Otra técnica es la replicación de una espuma de polímero, poliuretano por ejemplo. Esta espuma se recubre de una barbotina cerámica. El conjunto se somete después a un ciclo de cocción que permite quemar la espuma de poliuretano y sinterizar la espuma cerámica, cuya estructura es inducida por la espuma de poliuretano inicial. Este procedimiento se describe, por ejemplo, en la patente US 4.024.212. Se encuentran los inconvenientes relacionados con la liberación gaseosa (quemándose, el poliuretano libera unos gases de enlace C-N que son peligrosos). Por otro lado, es difícil realizar unas piezas con poros de dimensiones inferiores a 200 μm .

30 Una técnica alternativa es la creación de porosidades mediante la formación de gas por reacción química entre diferentes aditivos de una barbotina cerámica. Este procedimiento se describe, por ejemplo, en las patentes US 5.643.512 o US 5.705.448. De nuevo, se encuentran los inconvenientes relacionados con la liberación de gases. Además, se debe asociar a este procedimiento una técnica de consolidación de la espuma.

35 Una técnica consiste en introducir mecánicamente un gas en una barbotina por agitación. De nuevo, se debe de combinar este procedimiento con una técnica de consolidación de la espuma obtenida con el fin de evitar la coalescencia de las burbujas o el drenado de la fase líquida.

- 40 Entre las técnicas de consolidación de espuma que se pueden utilizar para la realización de las dos últimas técnicas mencionadas anteriormente, existe también varias posibilidades.

45 Una primera solución consiste en mezclar unos monómeros polimerizables con la barbotina cerámica. En condiciones particulares, la polimerización de los monómeros conlleva la consolidación de la espuma. Este procedimiento se describe por ejemplo en la patente EP 759 020 B1. Por el contrario, el coste elevado de los monómeros utilizables, así como la dificultad de controlar las condiciones de polimerización han impedido a esta técnica desarrollarse de manera industrial.

50 Una segunda solución consiste en reticular unos polímeros en una barbotina cerámica. Como para la técnica anterior, esta reticulación conlleva la consolidación de la espuma. Este procedimiento se describe, por ejemplo, en la patente EP 330 963. Por el contrario, el elevado coste de los agentes de reticulación utilizables, así como la dificultad para controlar las condiciones de reticulación, han impedido esta técnica desarrollarse de manera industrial.

- 55 Un procedimiento de fabricación de cerámicas porosas más reciente se describe en la solicitud de patente EP 1 329 439 A1. Este procedimiento comprende las etapas siguientes:

1) Preparación de una suspensión de un polvo cerámico en un dispersante,

- 60 2) Preparación de una solución que contiene un biogel, también denominado "hidrocoloide", y mantenida a una temperatura superior a la temperatura de gelificación de la solución,

3) Mezcla de dicha suspensión y de dicha solución, con adición de un agente espumante, hasta la obtención de una espuma, manteniéndose la temperatura suficientemente elevada para evitar la gelificación del biogel,

- 65 4) Vertido de la espuma en un molde,

5) Enfriamiento hasta gelificación del biogel,

6) Secado, calcinación y sinterización de la espuma obtenida.

5 La utilización de un biogel para consolidar la espuma permite evitar los problemas de toxicidad evocados anteriormente. Sin embargo, resulta que si la espuma vertida en el molde tiene un grosor superior a 60 mm, la espuma no tiene una estructura homogénea. Además, según este procedimiento, la cantidad de agua en la mezcla final es importante (del 45 al 50% en peso), lo que conlleva unas dificultades de secado, en particular para las piezas de grandes dimensiones. Por lo tanto, no es posible fabricar unas piezas cerámicas porosas de estructura homogénea y que presenten tales dimensiones.

10 La solicitud de patente francesa depositada por la compañía Saint-Gobain Centre de Recherches et d'Etudes Européen bajo el número FR 2 873 685 describe un procedimiento mejorado que permite fabricar unas piezas de espuma cerámica porosa, de densidad homogénea, que tiene unas dimensiones superiores o iguales a 60 mm.

15 Para este propósito, el documento FR 2 873 685 propone un procedimiento de fabricación de una pieza cerámica porosa que comprende las etapas sucesivas siguientes:

20 a) preparación de una mezcla M que contiene un polvo cerámico en suspensión, al menos un agente gelificante y al menos un agente espumante, a una temperatura de mezcla superior a la temperatura de gelificación de dicho agente gelificante,

25 b) cizallamiento de dicha mezcla M a una temperatura de espumado superior a dicha temperatura de gelificación, hasta obtener una espuma,

c) gelificación de dicha espuma por enfriamiento de dicha mezcla M a una temperatura inferior a la temperatura de gelificación de dicho agente gelificante,

30 d) secado de dicha espuma gelificada con el fin de obtener un preformado,

e) sinterización de dicho preformado con el fin de obtener una espuma cerámica sinterizada.

35 Según este procedimiento, se añade a dicha mezcla M un agente estabilizante cuya viscosidad instantánea, en Pa.s, aumenta en al menos un factor diez cuando una velocidad de cizallamiento de dicho agente estabilizante disminuye de 100 s^{-1} a 0 s^{-1} .

40 Los inventores de la invención descrita en el documento FR 2 873 685 han observado que el hundimiento de la espuma durante la realización del procedimiento según el documento EP 1 329 439 A1 se produce durante un periodo crítico que se extiende entre el final de la etapa de cizallamiento y el principio de la gelificación. Durante este periodo, el agente gelificante no contribuye sustancialmente a la estabilización estructural de la espuma que, para grosores de más de 60 mm, se desmorona bajo su propio peso. Habiendo conseguido identificar la causa del desmoronamiento, han propuesto añadir un agente estabilizante en la mezcla. El agente estabilizante se selecciona por su capacidad para aumentar considerablemente la viscosidad de la mezcla a partir del momento en el que el cizallamiento de la mezcla se detiene, lo que permite rigidificar suficientemente la espuma para evitar su desmoronamiento hasta que el agente gelificante se gelifique y pueda ejercer su función de estabilización. Se hace así posible fabricar unas piezas de espuma cerámica porosa, de densidad homogénea, que tiene unas dimensiones superiores o iguales a 60 mm.

50 La elección de los polvos cerámicos utilizados en los diferentes procedimientos descritos anteriormente se guía generalmente por las restricciones a las que están sometidas las espumas en funcionamiento, en particular por las restricciones de resistencia mecánica o de conductividad térmica.

55 En algunas aplicaciones, por ejemplo, para una utilización como soporte de catalizador, se buscan también unas superficies disponibles lo más elevadas posibles.

60 La solicitud de patente francesa depositada por la compañía Saint-Gobain Centre de Recherches et d'Étude Européen bajo el número FR 2 873 687 describe un procedimiento mejorado que permite fabricar una espuma cerámica cocida de paredes porosas que presenta una porosidad total comprendida entre el 50 y el 92% (es decir una densidad comprendida entre el 8 y el 50% de la densidad teórica del material que constituye dicha espuma) y una porosidad intergranular de al menos el 5%, preferentemente de al menos el 8%, más preferentemente de al menos el 10%.

65 A diferencia de las espumas cerámicas conocidas antes del depósito del documento FR 2 873 687, cuyas paredes celulares son densas, la espuma cerámica descrita en el documento FR 2 873 687 presenta por lo tanto una porosidad intergranular. Esta porosidad intergranular desarrolla considerablemente la superficie disponible sobre las

paredes de las células de la espuma.

Preferentemente, la espuma cerámica cocida de paredes porosas descrita en el documento FR 2 873 687, o “de porosidad intergranular”, presenta también una o varias de las características siguientes:

- el tamaño de los poros intergranulares es de media de 10 a 100 veces más pequeño que el de los poros celulares.

- preferentemente, al menos una parte de las células, preferentemente todas las células, están delimitadas por unas paredes al menos en parte, preferentemente en su totalidad, de carburo de silicio recristalizado. Más preferentemente, la espuma cerámica porosa de porosidad intergranular comprende al menos un 95% en masa de carburo de silicio recristalizado. Preferentemente, la espuma cerámica porosa de porosidad intergranular comprende más del 98% en masa, más preferentemente sustancialmente el 100% de carburo de silicio recristalizado.

- la espuma cerámica porosa presenta un grosor superior a 60 mm.

El documento FR 2 873 687 describe un procedimiento de fabricación de una espuma cerámica porosa de porosidad intergranular. Este procedimiento comprende las etapas sucesivas siguientes:

a) preparación de una mezcla M que contiene un polvo cerámico en suspensión, al menos un agente gelificante y al menos un agente espumante, a una temperatura de mezcla superior a la temperatura de gelificación de dicho agente gelificante, comprendiendo la mezcla M carburo de silicio,

b) cizallamiento de dicha mezcla M a una temperatura de espumado superior a dicha temperatura de gelificación, hasta la obtención de una espuma,

c) gelificación de dicha espuma por enfriamiento de dicha mezcla M a una temperatura inferior a la temperatura de gelificación de dicho agente gelificante,

d) secado de dicha espuma gelificada a fin de obtener un preformado,

e) cocción de dicho preformado a fin de obtener una espuma cerámica porosa en condiciones que permiten una consolidación por mecanismo de evaporación-recristalización de dicho carburo de silicio.

A continuación, en la descripción, se califica esta cocción como “cocción a alta temperatura” o de “etapa de recristalización”. Esta cocción conduce a la formación de carburo de silicio recristalizado.

Preferentemente, este procedimiento presenta también una o varias de las características siguientes:

- preferentemente, el polvo cerámico utilizado en la etapa a) presenta más del 95% en peso de carburo de silicio.

- los tamaños de las partículas del polvo cerámico utilizadas en la etapa a) se distribuyen según una distribución bimodal. Por ejemplo, se puede utilizar un polvo formado a partir de dos fuentes de carburo de silicio que presentan unos diámetros medios diferentes.

- preferentemente, la temperatura de cocción por tratamiento a alta temperatura y todos los componentes orgánicos utilizados se determinan de manera que todos los componentes orgánicos se quemen durante la cocción.

- preferentemente, se añade a dicha mezcla M un agente estabilizante cuya viscosidad instantánea, en Pa.s, aumenta en al menos un factor diez cuando una velocidad de cizallamiento de dicho agente estabilizante disminuye de 100 s^{-1} a 0 s^{-1} .

- la viscosidad instantánea de dicho agente estabilizante, en Pa.s, aumenta en al menos un factor cien cuando una velocidad de cizallamiento de dicho agente estabilizante disminuye de 100 s^{-1} a 0 s^{-1} . Ventajosamente, el efecto sobre la estabilización de la espuma se encuentra reforzado, lo que permite fabricar unas piezas porosas de grosores superiores a 90 mm.

- la evolución de la viscosidad de dicho agente estabilizante en función de la velocidad de cizallamiento de dicho agente estabilizante es sustancialmente reversible. Así, cuando la velocidad de cizallamiento de la mezcla M aumenta, la influencia del agente estabilizante sobre la viscosidad de la mezcla disminuye, e incluso puede volverse insignificante. Ventajosamente, la presencia del agente estabilizante no conduce, por lo tanto, a un aumento importante de la necesidad energética.

- en la etapa a), se prepara dicha mezcla M a partir de una barbotina cerámica A, de una pre-mezcla B que contiene al menos un agente gelificante y un agente estabilizante, y de una pre-mezcla C que contiene al menos un agente espumante.

- 5 - se selecciona dicho agente estabilizante de manera que, al final de la etapa c), la viscosidad de dicha espuma sea superior a 1000 Pa.s a 20°C. Preferentemente, dicho agente estabilizante es un hidrocoloide, preferentemente de origen vegetal, más preferentemente seleccionado del grupo formado por el xantano y el carragenano o una mezcla de éstos. El agente estabilizante preferido es el xantano. Ventajosamente, los hidrocoloides de origen vegetal se eliminan durante la etapa de cocción por tratamiento a alta temperatura de la preforma, lo que permite obtener una pieza cocida de gran pureza.
- 10 - el contenido de dicho agente estabilizante en dicha mezcla M está comprendido entre el 0,05 y el 5% en peso, preferentemente está comprendido entre el 0,1 y el 1% en peso.
- 15 - dicha mezcla M presenta un contenido en agua inferior al 40%, preferentemente inferior al 30%, en porcentaje en peso.
- 20 - dicho agente gelificante es un hidrocoloide de origen animal o vegetal apto para gelificar de manera termorreversible dicha composición después del espumado. Preferentemente, dicho agente gelificante es gelatina. Ventajosamente, el agente gelificante se elimina durante la etapa de cocción por tratamiento a alta temperatura de la preforma, lo que permite obtener una espuma cocida de gran pureza. Más preferentemente, el contenido en agente gelificante en la mezcla M está comprendido entre el 1 y el 10%, preferentemente entre el 1 y el 6% en peso.
- 25 - en la etapa a), se añade preferentemente a dicha mezcla M un agente plastificante en una cantidad en peso comprendida entre 0,25 y 1 vez la de dicho agente gelificante. Más preferentemente, el agente plastificante se selecciona por quemar a una temperatura superior a la temperatura de evaporación del líquido que sirve, en la etapa a), para poner en suspensión el polvo cerámico, generalmente agua.
- 30 La invención descrita en el documento FR 2 873 687, proporciona así una espuma cerámica cocida porosa que presenta, debido a la estructura específica de las paredes que delimitan las células, una superficie expuesta al entorno exterior considerable. Esta nueva microestructura de las paredes celulares abre por lo tanto perspectivas de desarrollo muy amplias.
- 35 En algunas aplicaciones, esta espuma presenta no obstante el inconveniente de una resistencia mecánica demasiado limitada.
- Existe por lo tanto una necesidad de una espuma cerámica porosa del tipo de la descrita en el documento FR 2 873 687 que presenta una resistencia mecánica mejorada.
- El objetivo de la presente invención es satisfacer esta necesidad.
- Según la invención, se alcanza este objetivo mediante una pieza cerámica porosa según la reivindicación 1. Tal pieza cerámica comprende una espuma cerámica porosa que presenta una porosidad total comprendida entre el 50 y el 92% y una porosidad intergranular de al menos el 5%, estando las paredes de al menos una parte de las células de dicha espuma cerámica impregnadas, al menos en parte, de un material de impregnación.
- 40 Como se observará más en detalle a continuación en la descripción, el material de impregnación favorece una superficie de enganche elevada debido a la presencia de la porosidad intergranular inicial de la espuma. La cohesión de la pieza según la invención se encuentra por lo tanto mejorada.
- 45 Por "material de impregnación" se entiende un material adherente a los gránulos de la pieza cerámica con el fin de solidarizarlos entre sí. En un modo de realización preferido de la invención, el material de impregnación penetra en el núcleo de dichas paredes y tapa, al menos parcialmente, de manera preferida completamente, los poros intergranulares de dichas paredes, constituyendo así una matriz que une entre sí dichos gránulos.
- 50 Ventajosamente, la porosidad intergranular permite al material de impregnación penetrar en el grosor de las paredes de las células. Puede así reforzar considerablemente la resistencia mecánica de la espuma cerámica sin modificar sustancialmente la porosidad celular de la espuma.
- 55 El material de impregnación tapa al menos en parte los poros intergranulares, por lo tanto la pieza según la invención es particularmente ventajosa en aplicaciones en las que la porosidad intergranular no es esencial, pero en la que se busca preservar un cierto nivel de porosidad celular.
- 60 Preferentemente, la espuma utilizada presenta una o varias de las características preferidas de la espuma descrita en el documento FR 2 873 687 y en particular las recordadas anteriormente, o está fabricada según un procedimiento descrito en el documento FR 2 873 687 y que presenta por ejemplo una o varias de las características preferidas recordadas anteriormente.
- 65 Más preferentemente, la pieza cerámica según la invención presenta también una o varias de las características siguientes:

- 5 - al menos las paredes de las células superficiales de la espuma cerámica, es decir expuestas al entorno exterior de la espuma, están impregnadas, al menos en parte, del material de impregnación. Preferentemente, las paredes de todas las células de la espuma cerámica están impregnadas, al menos en parte, del material de impregnación.
- 10 - el material de impregnación se selecciona entre un metal, preferentemente el silicio o el aluminio, una aleación metálica, un vidrio fundido, preferentemente un vidrio sodocálcico o un vidrio con boro, o un compuesto termoplástico, preferentemente de tipo resina.
- 15 - el material de impregnación no tapa las ventanas de interconexión entre las células de la espuma. Preferentemente, no tapa las aberturas hacia el exterior de las células superficiales.
- 20 - la espuma impregnada tiene una porosidad total superior al 50%, preferentemente superior al 70% y/o inferior al 92%.
- 25 - el material de impregnación no rellena las ventanas de interconexión entre las células, y por lo tanto *a fortiori*, no rellena las células de la espuma.
- 30 - la espuma cerámica porosa comprende al menos un 95% en masa de carburo de silicio recristalizado. La "espuma cerámica porosa" se debe distinguir de la "pieza cerámica porosa" según la invención, que comprende la espuma cerámica porosa y el material de impregnación.
- 35 - antes de la impregnación, la espuma cerámica porosa presenta una porosidad intergranular de al menos un 8%, preferentemente de al menos un 10% y/o el tamaño medio de los poros intergranulares de la espuma es superior a 8 μm , preferentemente a 10 μm y/o inferior a 20 μm , preferentemente a 15 μm . Preferentemente, el tamaño medio de los poros celulares de la espuma está situado entre 150 y 700 μm y, más preferentemente de aproximadamente 350 μm .
- 40 - la pieza cerámica porosa presenta un módulo de ruptura en flexión superior a 2 MPa, preferentemente a 3,5 MPa, y una porosidad total preferentemente de alrededor del 75%.
- 45 - el volumen del material de impregnación en la pieza cerámica es sustancialmente igual al volumen de los poros intergranulares de la espuma antes de la impregnación.
- 50 Una pieza cerámica porosa según la invención se puede fabricar según un procedimiento que comprende una impregnación, mediante un material de impregnación, de al menos una parte de las paredes de las células de una espuma cerámica que presenta una porosidad total comprendida entre el 50 y el 92% y una porosidad intergranular de al menos el 5%, seleccionándose el material de impregnación y la espuma cerámica de manera que la pieza cerámica porosa obtenida sea conforme a la invención.
- 55 En una primera variante del procedimiento, calificada a continuación de "vía 1", la impregnación se efectúa sobre la espuma cerámica porosa, es decir después de la etapa de cocción. El material de impregnación se pone en contacto, en forma de polvo, con la espuma, y el conjunto se calienta hasta fusión del material de impregnación. El material de impregnación en forma líquida penetra entonces dentro de las paredes, y así "impregna" estas paredes.
- 60 Preferentemente, la puesta en contacto del material de impregnación en polvo y de la preforma resulta de la aplicación de este polvo sobre las superficies superior e inferior de la preforma. Es también posible "remojar" al menos parcialmente, la espuma en el material de impregnación en polvo o pulverizar dicho material de impregnación sobre la espuma.
- 65 Después de la impregnación, el material de impregnación se endurece, por ejemplo debido a su enfriamiento o se endurece por un tratamiento apropiado. Se obtiene entonces una pieza cerámica porosa según la invención.
- Preferentemente, el material de impregnación y la espuma cerámica se seleccionan con el fin de obtener una pieza cerámica porosa según la invención.
- Más preferiblemente aún, la penetración del material de impregnación líquido dentro de las paredes se realiza por capilaridad.
- En el caso de espumas fabricadas según el procedimiento descrito en el documento FR 2 873 687, la resistencia mecánica es inferior a 15 MPa, lo que hace imposible cualquier impregnación por vertido bajo presión. Es entonces particularmente ventajosa una penetración del material de impregnación por capilaridad.
- En el caso de una espuma cerámica porosa a base de carburo de silicio recristalizado, el procedimiento para fabricar la espuma cerámica porosa total comprendida entre el 50 y el 92% y una porosidad intergranular de al menos el 5%, es preferentemente conforme al procedimiento descrito en el documento FR 2 873 687 y comprende una, y

preferentemente varias, de las características preferidas de este procedimiento recordadas anteriormente.

Además, preferentemente, la mezcla M preparada en la etapa a) comprende una cantidad de agua superior al 15%, preferentemente superior al 20% y/o inferior al 50%, preferentemente inferior al 40%, en porcentajes máxicos en base al peso de la mezcla.

Preferentemente, la mezcla M no comprende termoendurecedor.

Además, preferentemente, se añade entonces sílice a la mezcla M, preferentemente en una cantidad superior o igual al 2% en peso en base a la mezcla M. Ventajosamente, la sílice favorece la recristalización. De manera preferida, los tamaños de partículas del polvo cerámico utilizado para preparar la mezcla M se distribuyen según una distribución bimodal o, preferentemente trimodal.

Los inventores han desarrollado también un nuevo procedimiento, calificado a continuación de "vía 2", que permite fabricar unas piezas cerámicas según la invención. Este procedimiento presenta varias variantes, denominadas "vía 2a" y "vía 2b", descritas más en detalle a continuación.

El nuevo procedimiento de fabricación comprende las etapas a) a e) del procedimiento de FR 2 873 687 descritas anteriormente.

En la etapa d), el secado se puede efectuar a temperatura ambiente y/o bajo horno a una temperatura comprendida entre 20 y 120°C.

Según la vía 2a, este procedimiento es destacable por que, después de la etapa d), se dispone, en contacto con dicha preforma, un material de impregnación en forma de polvo.

Según la vía 2b, este procedimiento es destacable por que, en la etapa a), se añade a la mezcla M un material de impregnación en forma de polvo.

Ventajosamente, el procedimiento según la vía 2 es más rápido que el anterior, siendo la impregnación y la recristalización simultáneas.

Preferentemente, según la vía 2a, antes de la etapa d), se deposita el material de impregnación, preferentemente silicio metal en polvo, en contacto con dicha preforma, preferentemente en contacto con las superficies superior e inferior de dicha preforma. Durante el tratamiento térmico en la etapa e), se produce simultáneamente una impregnación de los poros intergranular por el material de impregnación fundido y una recristalización del carburo de silicio.

Según la vía 2b, se introduce preferentemente silicio en polvo en la mezcla M, en la etapa a). Preferentemente, se utiliza un grado comprendido entre 0,05 mm y 2 mm, preferentemente entre 0,2 mm y 2 mm.

Más preferentemente, se añade también carbono a la mezcla M, en la etapa a). Para el carbono, se utiliza preferentemente Carbon black (< 1 micrón) o grafito (tamaño de gránulos de entre 5 y 15 micrones).

A pesar de las diferencias anteriores, este procedimiento de fabricación es preferentemente conforme al procedimiento descrito en el documento FR 2 873 687 y comprende una y preferentemente varias, de las características preferidas de este procedimiento recordadas anteriormente.

La invención se refiere finalmente a la utilización de una pieza cerámica porosa según la invención o de una pieza cerámica porosa fabricada mediante un procedimiento según la invención, para unos soportes de catálisis, para la filtración de líquidos o de gases calientes, como difusor (pieza calentada que deja pasar la mezcla aire/gas necesaria para la combustión) en un quemador a gas, en un receptor volumétrico solar, en inglés "solar volumetric receiver", o como pieza de arcilla refractaria (soportes de cocción).

Otras características y ventajas de la presente invención aparecerán a partir de la lectura de la descripción siguiente y del examen del dibujo anexo, en el que:

- las figuras 1 (1a a 1e) muestran, en diferentes tamaños, unas imágenes obtenidas con el microscopio óptico sobre muestras tomadas a 10 a 20 mm de la superficie de piezas según la invención fabricadas según la vía 1, siendo el material de impregnación el silicio;

- las figuras 2a y 2b muestran, en diferentes tamaños, unas imágenes obtenidas con el microscopio óptico sobre muestras tomadas a 10 a 20 mm de la superficie de piezas según la invención fabricadas según la vía 1, siendo el material de impregnación el vidrio;

- las figuras 3 y 4 muestran, en diferentes tamaños, unas imágenes obtenidas con el microscopio óptico sobre

muestras tomadas a 10 a 20 mm de la superficie de piezas según la invención fabricadas según la vía 2a, siendo el material de impregnación el silicio;

- las figuras 5 y 6 son unos gráficos que ponen en evidencia unos comportamientos reológicos de diferentes premezclas B descritas a continuación;

- las figuras 7 a 9 muestran, en diferentes tamaños, unas imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido sobre muestras tomadas a 10 a 20 mm de la superficie de espumas cocidas descritas en el documento FR 2 873 687 y que corresponden al ejemplo 21 descrito a continuación.

En las diferentes figuras, se utilizan unas referencias idénticas para designar unos objetos idénticos o análogos.

La recristalización es un fenómeno bien conocido que corresponde a una consolidación por evaporación de los gránulos más pequeños de carburo de silicio y después de la condensación para formar las uniones entre los gránulos más gruesos.

Por "carburo de silicio recristalizado" se entiende carburo de silicio recristalizado durante la etapa de cocción por tratamiento a alta temperatura de la espuma cerámica.

Se denomina "tamaño de poro" su dimensión máxima. En los productos de la invención, los poros tienen una forma casi esférica y el tamaño es, en este caso, el diámetro. El tamaño de los poros se mide por análisis de imágenes de la superficie de las espumas cocidas.

Se describe ahora un procedimiento que se puede llevar a cabo para fabricar las espumas cerámicas representadas en las figuras 1 a 4 y 7 a 9.

Este procedimiento comprende las etapas sucesivas siguientes:

a) preparación de una mezcla M que contiene un polvo cerámico en suspensión, al menos un agente gelificante y al menos un agente espumante, a una temperatura de mezcla superior a la temperatura de gelificación de dicho agente gelificante,

b) cizallamiento de dicha mezcla M a una temperatura de espumado superior a dicha temperatura de gelificación, hasta la obtención de una espuma,

c) gelificación de dicha espuma por enfriamiento de dicha mezcla M a una temperatura inferior a la temperatura de gelificación de dicho agente gelificante,

d) secado de dicha espuma gelificada con el fin de obtener un preforma,

e) cocción por tratamiento a alta temperatura de dicha preforma a fin de obtener una espuma cerámica porosa.

En la primera etapa a) de este procedimiento de fabricación, se prepara una mezcla que contiene un polvo cerámico en suspensión, preferentemente en agua, al menos un agente gelificante y al menos un agente espumante. Además, se añade preferentemente a dicha mezcla M un agente estabilizante.

Se procede preferentemente de la siguiente manera.

Se prepara en primer lugar,

- una barbotina A por dispersión del polvo cerámico y de un dispersante en agua, según una técnica clásica,

- una pre-mezcla B por disolución de los agentes gelificantes y estabilizantes en agua, a una temperatura superior a la temperatura de gelificación del agente gelificante,

- una pre-mezcla C por solubilización de un agente espumante en agua.

La cantidad de polvo cerámico en la barbotina A está preferentemente comprendida entre el 50 y el 90% en peso, preferentemente entre el 70 y el 85% en peso, de la barbotina A. Preferentemente, la mezcla M contiene del 50 al 80%, preferentemente del 60 al 70% en peso de partículas cerámicas.

La naturaleza del polvo cerámico se adapta en función de la espuma cerámica a fabricar.

En el caso de la fabricación de espuma de carburo de silicio recristalizado, el polvo es un polvo de carburo de silicio cuya distribución granulométrica es preferentemente bimodal o trimodal. El primer modo es preferentemente inferior a 5 μm , más preferentemente inferior a 3 μm , más preferentemente inferior a 1 μm , y el segundo modo es

preferentemente superior a 10 μm , preferentemente superior a 20 μm . El tercer modo es un modo intermedio entre los primer y segundo modos. El tamaño de los gránulos está preferentemente comprendido entre 0,5 y 10 micrones con un tamaño medio igual a 2,5 μm . Tal distribución granulométrica permite ventajosamente obtener una espuma cerámica que presenta una porosidad intergranular particularmente desarrollada.

Para las espumas representadas en las figuras 1 a 4 y 7 a 9, el polvo cerámico utilizado en la etapa a) es un polvo que comprende más del 95% en peso de carburo de silicio.

El dispersante, opcional, es, por ejemplo, un tensioactivo de tipo sosa. Ventajosamente, el dispersante permite ajustar el pH a fin de permitir una dispersión eficaz del carburo de silicio.

El agente gelificante es preferentemente un hidrocoloide de origen animal o vegetal apto para gelificar de manera termorreversible dicha composición después del espumado, por ejemplo la gelatina, el carragenano, o una mezcla de éstos.

El agente estabilizante puede ser cualquiera. Preferentemente, presenta la propiedad de presentar una viscosidad que aumenta en al menos un factor diez cuando el gradiente de la velocidad de su cizallamiento disminuye de 100 S^{-1} a 0 s^{-1} . Preferentemente, el agente estabilizante se selecciona de manera que la viscosidad de la mezcla M durante el cizallamiento aumente poco debido a su incorporación en esta mezcla.

Ventajosamente, es así posible utilizar las mezcladoras utilizadas según la técnica anterior sin tener la necesidad de aumentar el contenido en agua de la mezcla. El aumento del contenido en agua conllevaría en efecto unos problemas durante el secado ulterior.

Preferentemente, el agente estabilizante se selecciona por ser reversible. Más preferentemente, se selecciona el agente estabilizante y el agente gelificante de manera que

- la viscosidad de la espuma gelificada sea superior o igual a la de una espuma gelificada obtenida a partir de una mezcla idéntica a la mezcla M, pero que no contendría agente estabilizante, y

- la viscosidad de la espuma obtenida entre las etapas b) y c) (antes de la gelificación y después del final de la operación de espumado) sea superior o igual a la de una espuma gelificada obtenida a partir de una mezcla idéntica a la mezcla M, pero que no contendría agente gelificante.

Preferentemente, se selecciona el agente estabilizante y el agente gelificante de manera que no interactúan sustancialmente el uno sobre el otro. Las asociaciones de gelatina, por un lado, y de xantano y/o carragenano, preferentemente de xantano solo, son las preferidas entre todas.

El xantano y el carragenano son unos geles físicos, es decir que presentan una estructura reversible en red en la que las uniones se forman por interacción física (cristalización, formación de hélice, vitrificación, etc.). Por ejemplo, la molécula de xantano se conforma en forma de simple, doble o triple hélice que interactúa con otras moléculas para formar una red compleja. En solución en agua, se forman unos agregados de enlaces débiles. Estos agregados pueden disociarse por la acción de cizallamiento.

Preferentemente, al menos un agente plastificante, preferentemente que se presenta en forma líquida a la temperatura de preparación de la mezcla M, preferentemente un poliol, más preferentemente el glicerol, se añade a la pre-mezcla B. El agente plastificante se selecciona por presentar una buena compatibilidad con el agente gelificante, es decir una capacidad para permanecer en el interior de la mezcla M y para resistir así a la migración y a los disolventes, sin por ello provocar separación de fases. Preferentemente, el contenido en agente plastificante está comprendido entre 0,25 y 1 veces la del agente gelificante.

El agente espumante, preferentemente un jabón, se añade preferentemente en la pre-mezcla C en una proporción comprendida entre el 55 y el 75% en peso de dicha pre-mezcla. Más preferentemente, la cantidad de agente espumante se determina de manera que su cantidad en la mezcla M esté comprendida entre el 1 y el 5% en peso.

La mezcla M puede además contener uno o varios aglutinantes termoplásticos temporales habitualmente utilizados en cerámica.

La barbotina A y la pre-mezcla C se añaden después a la pre-mezcla B bajo agitación mecánica, manteniéndose la temperatura denominada "temperatura de mezcla" superior a la temperatura de gelificación del agente gelificante. Preferentemente, las pre-mezclas A, B y C se mezclan inmediatamente después de su preparación para formar la mezcla M. El agente estabilizante conduce a soluciones acuosas que presentan una viscosidad estable en el intervalo de temperatura utilizado.

El pH de la pre-mezcla B puede ser ácido, básico o neutro y se selecciona preferiblemente con el fin de permitir una buena dispersión con la pre-mezcla A.

En la etapa b), la mezcla M se cizalla a fin de formar una espuma. El cizallamiento puede resultar de una agitación mecánica, de una insuflación de gas, o bien mediante cualquier combinación de estas dos técnicas. En el caso de la insuflación de gas, se prefiere utilizar una membrana provista de orificios calibrados.

Durante esta etapa b), si la viscosidad del agente estabilizante es reversible bajo el efecto del cizallamiento, el cizallamiento reduce la viscosidad de la mezcla.

La etapa b) se efectúa a una temperatura superior a la temperatura de gelificación del agente gelificante, por ejemplo a la temperatura de la mezcla.

Después de la obtención de la espuma cerámica, se detiene el cizallamiento, después eventualmente se vierte la espuma en un molde.

La presencia del estabilizante aumenta inmediatamente la viscosidad de la mezcla debido al final del cizallamiento. El agente estabilizante rigidifica por lo tanto la estructura de la espuma mientras que la temperatura sigue siendo superior a la temperatura de gelificación. Se evita así cualquier desplome de la espuma sobre sí misma antes de la etapa de gelificación y se vuelve posible fabricar unas espumas estables que tienen un grosor de más de 60 mm, e incluso de más de 80 mm.

En la etapa c) se enfría o se deja enfriar la espuma hasta una temperatura inferior a la temperatura de gelificación del agente gelificante, preferentemente hasta la temperatura ambiente (10-25°C). La gelificación permite ventajosamente obtener una espuma gelificada suficientemente rígida para manipularse sin degradarse. El procedimiento se presta por lo tanto bien a una realización industrial.

La espuma gelificada se seca entonces a temperatura ambiente, después, preferentemente, en un horno a una temperatura de 100 a 120°C a fin de obtener un preforma susceptible de cocerse. La preforma, o "crudo" puede tener ventajosamente un grosor que puede ir hasta 80 mm, e incluso 150 mm.

El preforma se puede calcinar después bajo argón, a una temperatura que permite obtener carburo de silicio recristalizado, a saber 1800-2500°C.

Se pueden considerar otras condiciones de cocción por tratamiento a alta temperatura, mientras que conduzcan a una recristalización del carburo de silicio. Estas condiciones son bien conocidas por el experto en la materia.

Después del tratamiento en horno, y antes o después de la cocción por tratamiento a alta temperatura, la espuma puede ser mecanizada a las dimensiones deseadas.

La cerámica porosa obtenida por cocción por tratamiento a alta temperatura de la preforma es una espuma de estructura abierta e interconectada. Presenta ventajosamente una densidad después de la cocción comprendida entre el 8 y el 50% de la densidad teórica del material (igual a 3,2 gramos por centímetros cúbicos para el carburo de silicio recristalizado), es decir del 50 al 92% de porosidad.

El tamaño de los poros celulares varía generalmente entre 10 y 2000 μm .

La espuma presenta una pluralidad de células 10 (véanse las figuras 1 a 4 y 7 a 9) conectadas a otras células adyacentes por unas ventanas 12. Una célula de la superficie de la espuma cerámica porosa presenta también una o varias aberturas 16 hacia el exterior. Se denomina "porosidad de interconexión" la porosidad creada por las ventanas de interconexión 12 entre las células y por las aberturas 16 de las células superficiales (es decir que delimitan las caras exteriores del bloque de espuma).

Las paredes cerámicas de carburo de silicio recristalizado que delimita las células 10 son porosas. En efecto, están formadas por aglomeraciones de gránulos 18, dejando esta aglomeración subsistir unos intersticios 20, o "poros intergranulares" entre los gránulos 18.

Los gránulos 18 están formados por las partículas más grandes del polvo de carburo de silicio utilizada en la etapa a). La distribución granulométrica de los gránulos 18 es por lo tanto sustancialmente la misma que la de estas partículas grandes.

Las paredes 17 presentan así una porosidad denominada "intergranular". La porosidad intergranular está constituida, por lo tanto, por los espacios intersticiales que crean necesariamente entre unos gránulos la aglomeración de estos gránulos.

Como se ha descrito anteriormente, la porosidad de interconexión está creada por los "poros celulares" a saber las ventanas de interconexión 12 entre las células 10 y las aberturas 16 hacia el exterior de las células superficiales. La porosidad de interconexión está formada, por lo tanto, por unas aberturas cuyos contornos no son la consecuencia

necesaria de una aglomeración de gránulos, sino que resultan de una disposición particular de estos gránulos. A diferencia de la porosidad intergranular, permite una conexión directa (es decir “en línea recta”) entre las células adyacentes.

- 5 La porosidad intergranular coexiste así con la “porosidad de interconexión” entre las células de la espuma, siendo la porosidad total la suma de la porosidad de interconexión y de la porosidad intergranular.

10 El tamaño medio de los poros celulares se sitúa alrededor de 350 μm mientras que el tamaño medio de los poros intergranulares se sitúa alrededor de 10 a 15 μm . La porosidad total del ejemplo 21 es del 86% (densidad 0,43 g/cm^3) y la porosidad intergranular es de aproximadamente 10%.

15 Preferentemente, el tamaño de los poros intergranulares es de media de 10 a 100 veces más pequeño que el de los poros celulares. Es asimismo preferible que el tamaño medio de los poros celulares esté situado entre 150 y 700 μm , preferentemente alrededor de 350 μm , y/o que el tamaño medio de los poros intergranulares esté situado entre 10 y 15 μm .

La porosidad intergranular se puede modificar en función del tamaño de los gránulos del polvo cerámico, en particular de carburo de silicio, utilizado.

- 20 La porosidad de interconexión se puede modificar en función del agente espumante utilizado, en particular en función de su cantidad en la mezcla inicial.

25 Según la invención, al menos una parte de los poros intergranulares están rellenos de un material de impregnación 22. Preferentemente, el material de impregnación se selecciona entre los metales, en particular el silicio y el aluminio, las aleaciones metálicas, los vidrios fundidos y los compuestos orgánicos termoplásticos.

Se puede considerar cualquier procedimiento que permite este “relleno de los poros intergranulares” o “impregnación de las paredes celulares”. Según la invención, es preferible utilizar una de las vías siguientes:

- 30 Según la vía 1, se impregnan, al menos en parte, las paredes celulares después de la etapa e) de cocción durante la cual se produce la recristalización del carburo de silicio.

35 El material de impregnación, inicialmente en forma de polvo, se dispone encima y debajo de la espuma cerámica, en contacto con ella. La espuma y el material de impregnación se calientan entonces a una temperatura de impregnación a la que el material de impregnación está en forma líquida y puede penetrar en los poros intergranulares por capilaridad.

40 Preferentemente, se ajustan las propiedades del material de impregnación y de la cerámica porosa a impregnar en función de la penetración deseada. Estas propiedades a ajustar, evidentes para el experto en la materia, comprenden en particular el tamaño de los poros intergranulares, la viscosidad del material de impregnación y el coeficiente de humectabilidad de la espuma cerámica. Este ajuste se puede llevar a cabo según las técnicas convencionales, conocidas por el experto en la materia. Dado que el tamaño de los poros intergranulares es de media de 10 a 100 veces más pequeño que el de los poros celulares, sólo los poros intergranulares se rellenarán por capilaridad con la mayoría de los materiales de impregnación.

45 Los poros celulares más pequeños pueden también rellenarse por efecto gravitacional.

50 Para una impregnación de silicio, la temperatura de impregnación está comprendida preferentemente entre 1800 y 2000°C.

Se puede utilizar la vía 1 para impregnar las espumas con cualquier material de impregnación mientras que su humectabilidad y la viscosidad del material de impregnación sean suficientes para la temperatura de tratamiento.

55 A pesar de que la vía 1 sea conocida para impregnar unas espumas cerámicas porosas, es particularmente muy adecuada para la impregnación de espumas cerámicas porosas que, como según la invención, presentan una porosidad intergranular de al menos un 5%.

60 Sin embargo, presenta el inconveniente de necesitar una etapa de fabricación suplementaria que, además, puede implicar un consumo energético importante. Los inventores han descubierto un nuevo procedimiento según el cual la impregnación se efectúa al mismo tiempo que el tratamiento de recristalización (a 2200-2300°C).

65 Según una primera variante de este procedimiento (vía 2a), se deposita un material de impregnación en polvo, preferentemente el silicio metal, en contacto con la preforma antes de proceder a la cocción. Preferentemente, se dispone este material de impregnación encima o debajo de la preforma.

El conjunto sufre entonces la cocción de recristalización. Durante esta etapa, el material de impregnación se funde y penetra, por capilaridad, dentro de las paredes celulares, a través de los poros intergranulares. Simultáneamente, el carburo de silicio recristaliza.

5 Según una segunda variante de este procedimiento (vía 2b), se introduce un material de impregnación en polvo, preferentemente silicio metal, en la barbotina de espumado, es decir la mezcla M. El tamaño de los gránulos de silicio está preferentemente comprendido entre 0,2 y 2 mm.

10 Preferentemente, se añade también carbono a la barbotina de espumado, preferentemente entre el 0,5 y el 10% en peso, preferentemente alrededor del 1,5%. El carbono se presenta preferiblemente en forma de Carbon Black (grano elemental < 1 micrón) o grafito (5 a 15 micrones).

15 La presencia de carbono permite crear carburo de silicio secundario. Esto mejora las propiedades mecánicas finales, pero también las propiedades mecánicas durante cocción ya que el carburo de silicio secundario se produce a baja temperatura (1400-1500°C).

Durante la etapa de cocción ulterior, el carburo de silicio se recristaliza mientras que el material de impregnación se funde y se infiltra dentro de los poros intergranulares.

20 Cuando el material de impregnación es silicio metálico, una parte de este último se consume por el carbono para hacer carburo de silicio secundario. La cantidad de silicio metálico se determina entonces de manera que, a pesar de este consumo, queda suficientemente para infiltrar los poros.

Por supuesto, las vías 1, 2a y 2b se pueden combinar.

25 Sea cual sea la vía, preferentemente, la cantidad de material de impregnación en polvo se determina para representar un volumen superior o igual a al menos 1,05, preferentemente 1,1 veces y, preferentemente, inferior a 1,2 veces, el volumen de los poros intergranulares. Dicho de otra manera, se utiliza un exceso de material de impregnación con respecto a la cantidad estrictamente necesaria para rellenar el volumen de los poros intergranulares.

30 Los inventores han constatado no obstante que el material de impregnación en exceso, en particular el silicio, incluso en cantidad importante, no permanece en la pieza. Se limita la cantidad de material de impregnación en polvo a menos de 1,2 veces el volumen de los poros intergranulares por razones económicas.

35 La presencia de una doble porosidad ajustable, en particular para las espumas cerámicas a base de carburo de silicio recristalizado, es particularmente ventajosa.

40 La presencia de la porosidad intergranular confiere en efecto, al mismo tiempo, una superficie muy grande disponible para el agarre del material de impregnación y una posibilidad de insertar este material de impregnación dentro de las paredes celulares, lo que, ventajosamente, evita una disminución sensible del volumen de las células. Se limita por lo tanto la pérdida de carga inducida por el recorrido de una pieza según la invención.

45 Las piezas cerámicas según la invención son por lo tanto eficaces para la filtración, presentando al mismo tiempo una resistencia mecánica elevada.

50 La cantidad controlada (del 5 al 15%, preferentemente alrededor del 10% en volumen de la pieza cerámica obtenida) de material de impregnación, permite además conservar una baja densidad y por lo tanto una baja inercia térmica. Las piezas cerámicas según la invención resisten por lo tanto muy bien a las altas temperaturas y son por lo tanto muy adecuadas para servir de soportes de cocción. Las piezas cerámicas según la invención que utilizan unas espumas de carburo de silicio recristalizado son particularmente útiles en esta aplicación ya que pueden resistir a muy altas temperaturas. Debido a que conducen eficazmente el calor, resisten a las altas temperaturas y dejan pasar el aire o los gases, las piezas cerámicas según la invención que utilizan unas espumas de carburo de silicio recristalizado son también perfectamente adecuadas para formar unos difusores de llama en unos quemadores infrarrojos.

60 Preferentemente, la cantidad de material de impregnación se controla a fin de rellenar sólo la porosidad deseada. La pieza cerámica según la invención puede así presentar una porosidad total más elevada que las espumas cerámicas conocidas, y por lo tanto una gran superficie disponible. Las piezas según la invención son por lo tanto también muy útiles como soportes de catalizador.

Se refiere ahora a las figuras 5 y 6.

65 La figura 5 representa la evolución de la viscosidad de tres pre-mezclas B1, B2 y b3, proporcionadas a título de ejemplos utilizables para fabricar la mezcla M.

- B1 contiene un 87% de agua, un 7,4% de glicerina, un 4,8% de alcohol polivinílico y un 0,8% de xantano.

- B2 contiene un 77,3% de agua, un 6,5% de glicerina, un 4,2% de alcohol polivinílico y un 12% de gelatina.

5 - B3 contiene un 76,7% de agua, un 6,5% de glicerina, un 4,2% de alcohol polivinílico, un 11,9% de gelatina y un 0,7% de xantano.

10 Estas pre-mezclas se preparan a 80°C, después se mantienen durante 3 horas a 40°C. Se mide después la viscosidad de estas mezclas, mantenidas en reposo, en función de su temperatura disminuyendo la temperatura de 1°C por minuto, después 45°C (próxima de la temperatura de elaboración de la mezcla M) hasta 10°C. La medición se efectúa con un viscosímetro Bohlin® CVO 120 en cono plano (diámetro de 40 mm, ángulo de 4°) oscilando a 1 hertzio con una deformación de 0,01. Los resultados del ensayo A se presentan en la figura 5.

15 La figura 5 muestra que el xantano solo (la curva B1) no permite hacer variar la viscosidad de la mezcla en función de la temperatura. El xantano no es por lo tanto un gel termorreversible, a diferencia de la gelatina (curva B2). El xantano no parece por lo tanto apropiado para hacer variar la viscosidad de una mezcla cerámica en función de la temperatura. Parece por lo tanto en particular poco apropiado para gelificar una espuma cerámica durante su enfriamiento.

20 Parece también en la figura 5 que el xantano no permite, en sí mismo, alcanzar una viscosidad importante susceptible de fijar una espuma cerámica. Por el contrario, la gelatina permite alcanzar, a temperatura ambiente (10-25°C), unas viscosidades satisfactorias, entre 200 y 500 veces superiores a las alcanzadas con el xantano solo.

25 Parece finalmente en la figura 5 que la presencia de xantano no obstaculiza la acción gelificante de la gelatina, siendo el efecto del xantano insignificante a temperaturas inferiores a 25°C. La asociación de xantano y gelatina no tiene aparentemente, de manera sustancial, ningún efecto técnico a temperaturas inferiores a 25°C.

30 En la figura 6, las viscosidades instantáneas de B1, B2 y B3 a 45°C se han representado en función de este gradiente de velocidad (o "velocidad de cizallamiento"). Para obtener los resultados representados en la figura 6, se hace evolucionar el gradiente de velocidad de manera creciente, después se espera 1 minuto, después se hace evolucionar el gradiente de velocidad de manera decreciente. Durante todo el tiempo del ensayo, llevado a cabo a una temperatura de 45°C (próxima a la temperatura de elaboración de la mezcla M), se mide la evolución de la viscosidad. Las mediciones se efectúan con un viscosímetro Bohlin® CVO 120 en cono plano (diámetro de 40 mm, ángulo de 4°) en rotación.

35 Se observa que en ausencia de xantano, la viscosidad de la gelatina no evoluciona, o evoluciona muy poco, en función del gradiente de velocidad. Sin embargo, la velocidad instantánea de la mezcla de gelatina y de xantano, como la del xantano solo, disminuye en gran medida cuando el cizallamiento aumenta y encuentra muy altos valores cuando el cizallamiento disminuye, incluso con cantidades bajas de xantano.

40 Se ha constatado también que un aumento o una disminución de la viscosidad de un producto (gelatina, xantano o mezcla de xantano y de gelatina), tras una evolución de la temperatura o de la velocidad de cizallamiento conduce, en las mismas condiciones de temperatura y de cizallamiento, a una mejora o un deterioro, respectivamente, de la resistencia estructural de la espuma obtenida por cizallamiento de una composición refractaria que incorpora este producto.

45 Al final de la etapa de cizallamiento b), la mezcla de gelatina y de xantano incorporada en la mezcla M conduce así, según la enseñanza de la figura 6, a una mejora inmediata de la resistencia estructural de la espuma en proporciones muy ampliamente superiores a la que podría conferir la gelatina sola. La espuma es entonces suficientemente rígida para no desplomarse sobre sí misma. Es de manipulación más fácil. Finalmente, la acción de la mezcla de xantano y de gelatina evita una modificación de la estructura (coalescencia de las burbujas de aire, segregación del polvo cerámico, etc.) que podría conducir a una heterogeneidad del producto y una fragilización.

50 La temperatura de la espuma disminuye entonces progresivamente, lo que permite, según la enseñanza de la figura 5, aumentar más la resistencia estructural de la espuma en proporciones muy ampliamente superiores a la que podría conferir el xantano solo. La espuma es entonces suficientemente rígida para poder manipularse en condiciones industriales sin deteriorarse.

60 Las acciones de la gelatina y del xantano se complementan por lo tanto perfectamente para la realización del procedimiento según la invención, en particular para la fabricación de espumas de grandes dimensiones.

Los ejemplos no limitativos siguientes se dan con el objetivo de ilustrar la invención.

65 En los ejemplos siguientes, las materias primas empleadas se han seleccionado entre:

- gelatina GPA A0, comercializada por Wesardt International;

- satiaxane™ CX90T, goma xantana producida y comercializada por SKW Biosystems;

5 - RHODOVIOL® 4/125, alcohol polivinílico de bajo porcentaje de hidrólisis (88 mol%) comercializado por Rhodia PPMC;

- glicerina, comercializada por Moulet Peinture (Avignon – Francia);

10 -. Schäumungsmittel W53FL, dispersante a base de poliácido de amonio, comercializado por Schimmer y Schwarz GmbH;

- carburo de silicio SiC-1 cuyo diámetro mediano se sitúa alrededor de 0,6 µm, y que contiene más del 99,5% de SiC;

15 - carburo de silicio SiC-2 cuyo diámetro mediano se sitúa alrededor de 2,5 µm y que contiene más del 99,5% de SiC;

- carburo de silicio SiC-3 cuyo diámetro mediano se sitúa alrededor de 23 µm y que contiene más del 99,5% de carburo de silicio.

20 En todos los ejemplos siguientes, el dispersante es siempre la sosa, el agente espumante siempre el W53FL, el plastificante es la glicerina y el endurecedor es el RHODOVIOL® 4/125.

25 La barbotina A se realiza por dispersión del polvo cerámico y del dispersante en agua. El polvo cerámico es una mezcla de dos polvos de carburo de silicio según las proporciones máxicas siguientes:

Ejemplo	21	22	23
SiC-1 (%)	33		
SiC-2 (%)		66	67
SiC-3 (%)	67	34	33

El 0,45% de sosa 1N ha desempeñado el papel de dispersante; la barbotina tenía así un pH de alrededor de 9.

30 La pre-mezcla B se realiza, en un baño maría a 55°C, por disolución de gelatina GPA A0 y eventualmente de xantano, de glicerina y de endurecedor en agua.

La pre-mezcla C se realiza por solubilización de dos tercios (en peso) de agente espumante solubilizado en una tercera parte de agua.

35 A y C se añaden a B en un baño maría a 55°C bajo agitación mecánica constante durante 20 minutos. Las proporciones de los constituyentes de A, B y C en la mezcla final M, fuera del polvo cerámico, se dan en la tabla 1. La espuma obtenida se vierte en un molde a temperatura ambiente, inferior a 25°C. El molde tiene unas dimensiones de 300 mm x 300 mm x 45 mm. Se seca durante 24 horas a temperatura ambiente y después durante 24h a 35°C bajo una ventilación forzada para obtener la preforma.

Esta preforma se cuece después bajo argón durante 3 horas a 2270°C para obtener carburo de silicio recristalizado.

45 Se puede observar que, durante la cocción por tratamiento a alta temperatura, la extracción dimensional es sustancialmente nula y lo mismo en todas las direcciones.

Algunas características de las espumas cerámicas así obtenidas se han detallado en las tablas 1 y 2.

Tabla 1

Ejemplo	dispersante	gelatina	xantano	Agente espumante	agua	Glicerina	Endurecedor	Densidad	solidificación después del vertido	Fisuras después del secado	Resistencia mecánica
	% en peso en la mezcla M (1)							g/cm ³			mPa
21	0	1,7	0,1	2,1	27,2	1,0	0,6	0,43	O	N	0,4

22	0	1,8	0,1	2,3	27,2	1,0	0,7	0,40	O	N	0,5
23	0	1,9	0,1	2,2	27,3	1,0	0,7	0,81	O	N	1,7

(1) el complemento está constituido por el polvo cerámico

Después del vertido, se puede a veces constatar una solidificación inmediata cuando la agitación y/o la manipulación (vertido en un molde) para. Por "solidificación", se entiende que la altura de la pieza vertida no disminuye y/o no varía según las zonas de la pieza vertida. En la tabla "O" significa que se ha observado la solidificación y "N" significa que la estructura de la espuma vertida ha evolucionado después del vertido (ausencia de solidificación).

La presencia de fisuras se indica mediante "O" en la tabla 1, significando "N" que no se ha observado fisura.

La densidad se mide según un método geométrico clásico y se expresa en gramos por centímetro cúbico.

La adición de un agente estabilizante permite solidificar la estructura obtenida por espumado mecánico. Se obtienen así unas piezas homogéneas y de dimensiones deseadas.

El agente plastificante permite obtener unas piezas más flexibles y para las cuales el secado no induce la formación de fisuras. Por otro lado, preferentemente, como es el caso aquí, el agente plastificante utilizado se quema a una temperatura muy superior a la temperatura de evaporación del agua. Este compuesto desempeñará por lo tanto su papel incluso en la pieza secada y, durante la cocción, permitirá conservar una cierta humedad en la pieza y evitar así un secado muy rápido y un efecto de "costras" sobre el producto final. Este efecto favorable es particularmente útil para la fabricación de piezas de grandes dimensiones.

Como se ha descrito anteriormente, las espumas cerámicas fabricadas según el procedimiento descrito anteriormente presentan una estructura formada de células imbricadas, delimitadas por unas paredes cerámicas y conectadas entre sí por unas ventanas. El tamaño de los poros celulares se distribuye de manera relativamente homogénea entre 10 y 2000 μm ; menos del 10% de los poros celulares tienen un diámetro inferior a 10 μm , del 20 al 85% de los poros celulares tienen un diámetro inferior a 300 μm y del 4 al 40% de los poros celulares tienen un diámetro superior a 450 μm .

Las espumas se distinguen también de las espumas conocidas en la actualidad por un intervalo de tamaños de poros celulares muy extendido, la ausencia de un tamaño de poros celulares dominante y un número más débil de poros celulares por unidad de superficie. Se puede contar en efecto en general menos de 1500 poros celulares por dm^2 .

Por otro lado, se observa que, cuando la densidad disminuye, el aumento de porosidad se realiza por aumento del tamaño de los poros celulares, mientras que su número disminuye. Más del 15% de los poros celulares, y a veces incluso al menos el 30% de los poros celulares, tienen un diámetro superior a 300 μm .

Por el contrario, las espumas cerámicas conocidas en la actualidad presentan un tamaño de poros que varía poco en función de la densidad y generalmente inferior a 300 μm para el 90% de los poros; la disminución de densidad se acompaña entonces de un aumento del número de poros.

La presencia de poros celulares grandes de las espumas de la tabla 1 permite también obtener unos productos que presentan una pérdida muy baja de carga, lo que es particularmente ventajoso en ciertas aplicaciones, por ejemplo para la filtración de gas.

Estas espumas son también destacables por que presentan una pureza química muy elevada. Esta pureza se relaciona con la pureza de las materias primas cerámicas utilizadas ya que todos los componentes orgánicos utilizados se queman durante la cocción por tratamiento a alta temperatura.

La tabla 2 siguiente resume los resultados de ensayos efectuados sobre las espumas de los ejemplos 21 y 23 anteriores y sobre una pieza según la invención, obtenida por impregnación de una espuma cerámica según el ejemplo 21 anterior.

La densidad se ha medido como se ha descrito anteriormente. La porosidad se ha obtenido por cálculo que comprende la densidad del material a la densidad teórica del carburo de silicio.

El módulo de ruptura MOR se ha medido por flexión tres puntos sobre unas muestras de tamaño 140x30x13 mm.

Tabla 2

	Espuma del ejemplo 21	Espuma del ejemplo 23	Espuma del ejemplo 21 impregnado
--	-----------------------	-----------------------	----------------------------------

Densidad (g/cm ³)	0,44	0,80	0,70
Porosidad (%)	86%	75%	75%
MOR (MPa)	0,4	1,7	3,8

La tabla 2 muestra que la pieza según la invención obtenida por impregnación de una espuma según el ejemplo 21 presenta una resistencia a la ruptura muy ampliamente superior a la de esta espuma. La porosidad de la pieza según invención sigue siendo no obstante muy elevada.

5 La porosidad de la pieza según la invención es similar a la de la espuma del ejemplo 23, pero la pieza según la invención es ventajosamente menos densa y más resistente a la ruptura.

10 Como aparece claramente ahora, la invención proporciona una pieza cerámica porosa que presenta al mismo tiempo una gran porosidad y una resistencia mecánica mejorada.

Por supuesto, la presente invención no está limitada a los modos de realización descritos y representados proporcionados a título de ejemplos ilustrativos y no limitativos.

15 En particular, la espuma cerámica de porosidad intergranular utilizada se caracteriza por una microestructura particular, en particular una porosidad total comprendida entre el 50 y el 92% y una porosidad intergranular de al menos el 5%. En conocimiento de los inventores, una espuma cerámica cocida que presenta esta microestructura, en particular una espuma cocida de carburo de silicio recristalizada, no se conoce en el estado de la técnica. 20 Cualquier espuma cerámica cocida que presenta esta microestructura, independientemente del procedimiento utilizado para fabricarla, podría utilizarse para fabricar la pieza según la invención.

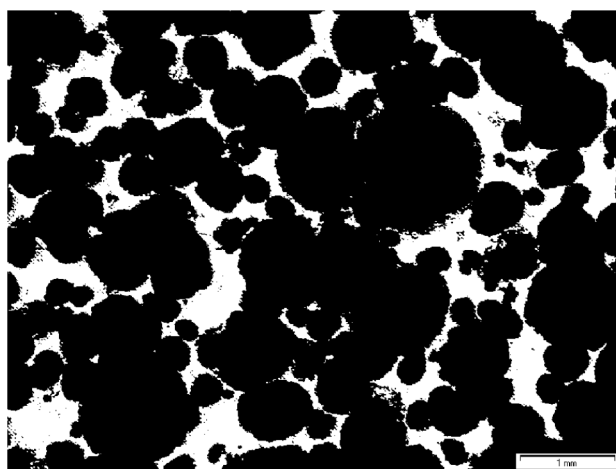
En el modo de realización preferido de la invención, esta microestructura resulta de una recristalización de carburo de silicio durante la etapa de cocción por tratamiento a alta temperatura. No obstante, son también considerables 25 otros materiales cerámicos.

REIVINDICACIONES

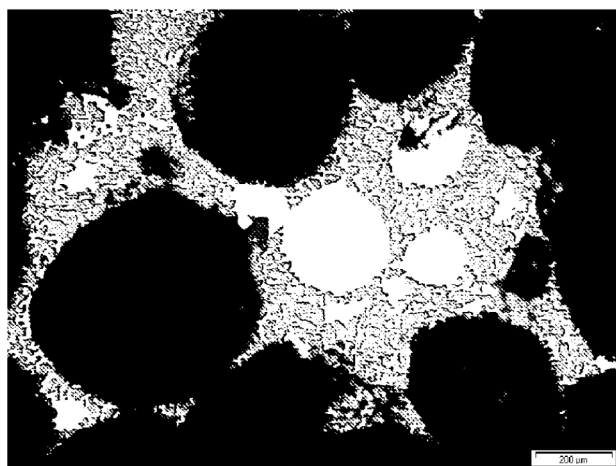
1. Pieza cerámica porosa que presenta una porosidad total superior al 70% y que comprende una espuma cerámica porosa y un material de impregnación, presentando la espuma cerámica porosa una porosidad total inferior o igual al 92% y una porosidad intergranular de al menos el 5%, y el material de impregnación que impregna, al menos en parte, las paredes de al menos una parte de las células de dicha espuma cerámica.
2. Pieza cerámica porosa según la reivindicación 1, en la que el material de impregnación se selecciona entre un metal, una aleación metálica, un vidrio fundido y un compuesto orgánico termoplástico.
3. Pieza cerámica porosa según la reivindicación 1, en la que el material de impregnación se selecciona entre el silicio, el aluminio, un vidrio sodocálcico, un vidrio de boro, y una resina termoplástica.
4. Pieza cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos una parte de las células está delimitada por unas paredes al menos en parte de carburo de silicio recristalizado.
5. Pieza cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la espuma cerámica porosa comprende al menos el 95% en masa de carburo de silicio recristalizado.
6. Pieza cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño medio de los poros celulares de la espuma está situado entre 150 y 700 μm .
7. Pieza cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la espuma cerámica porosa presenta un grosor superior a 60 mm.
8. Pieza cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de material de impregnación está comprendida entre el 5 y el 15% en volumen de la pieza cerámica.
9. Procedimiento de fabricación de una pieza cerámica porosa conforme a la reivindicación 4 o conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, cuando dependen de la reivindicación 4, procedimiento en el que dicha espuma cerámica se fabrica según las etapas sucesivas siguientes:
 - a) preparar una mezcla M que contiene un polvo cerámico en suspensión, al menos un agente gelificante y al menos un agente espumante, a una temperatura de mezcla superior a la temperatura de gelificación de dicho agente gelificante,
 - b) cizallar dicha mezcla M a una temperatura de espumado superior a dicha temperatura de gelificación, hasta obtener una espuma,
 - c) gelificar dicha espuma por enfriamiento de dicha mezcla M a una temperatura inferior a la temperatura de gelificación de dicho agente gelificante,
 - d) secar dicha espuma gelificada a fin de obtener una preforma,
 - e) cocer dicha preforma a fin de obtener una espuma cerámica porosa,comprendiendo la mezcla M carburo de silicio y efectuándose la cocción en la etapa e) en condiciones que permiten una consolidación por mecanismo de evaporación-recristalización de dicho carburo de silicio, procedimiento en el que una impregnación se efectúa después de la etapa e), y/o en el que, antes de la etapa e), se dispone, en contacto con dicha preforma, un material de impregnación en forma de polvo.
10. Procedimiento según la reivindicación inmediatamente anterior, en el que la espuma cerámica porosa se fabrica a partir de un polvo de carburo de silicio cuya distribución granulométrica es trimodal, siendo el primer modo inferior a 5 micrones, siendo el segundo modo superior a 10 micrones y siendo el tercer modo un modo intermedio entre los primer y segundo modos.
11. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en el que el material de impregnación es silicio metal.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que se añade a dicha mezcla M un agente estabilizante cuya viscosidad instantánea, en Pa.s, aumenta en al menos un factor diez cuando una velocidad de cizallamiento de dicha agente estabilizante disminuye de 100 s^{-1} a 0 s^{-1} .
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que se utiliza un exceso de material de impregnación con respecto a la cantidad estrictamente necesaria para rellenar el volumen de los poros intergranulares, y/o en el que la cantidad de material de impregnación es inferior a 1,2 veces el volumen de los poros

integranuares.

- 5 14. Utilización de una pieza cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, o de una pieza cerámica porosa fabricada mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, para unos soportes de catálisis, para la filtración de líquidos o de gases calientes, como difusor en un quemador a gas, en un receptor volumétrico solar, como pieza de arcilla refractaria, o como soporte de cocción.



10
Fig. 1a
1 mm



10
Fig. 1b
200 μm

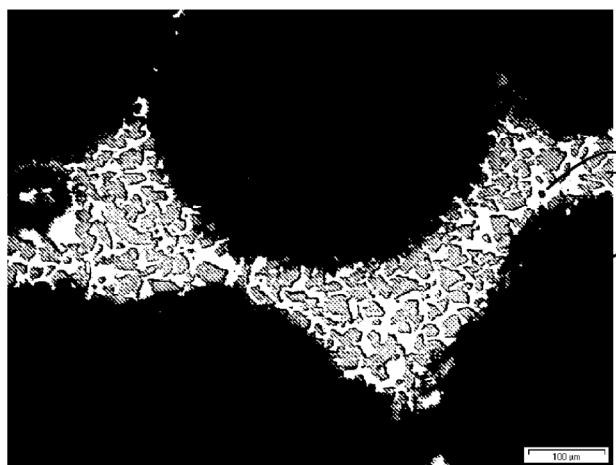
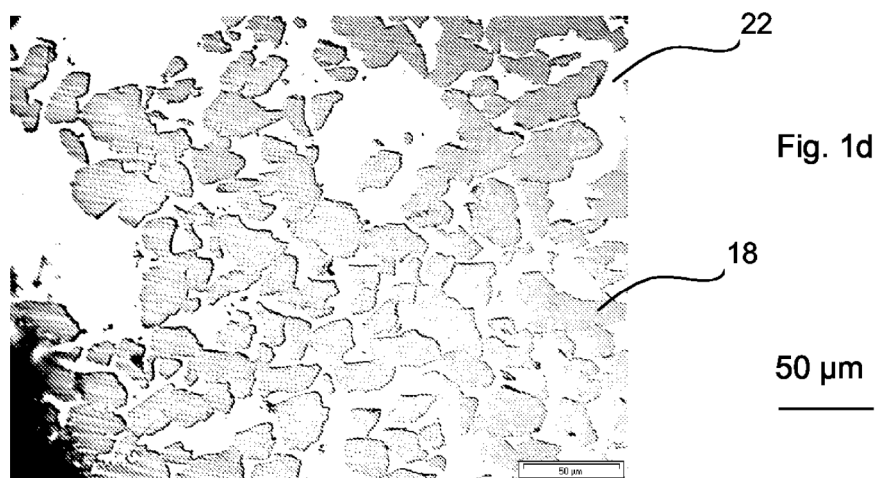


Fig. 1c
22
18
10
100 μm



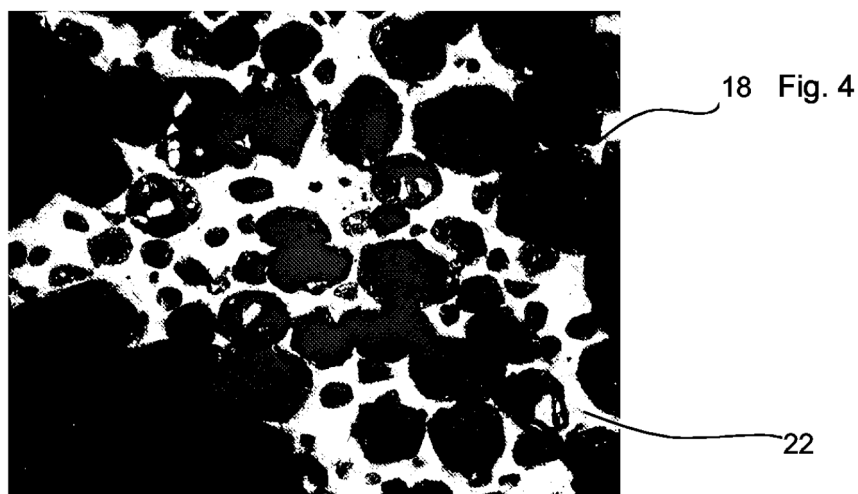
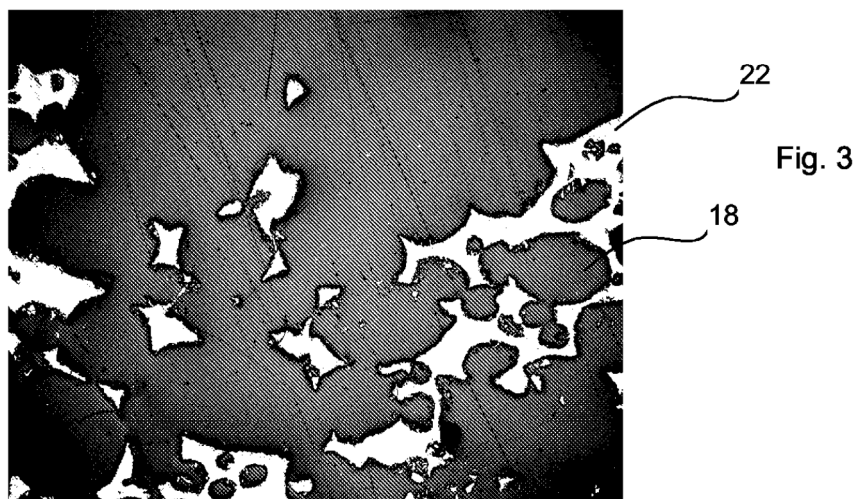
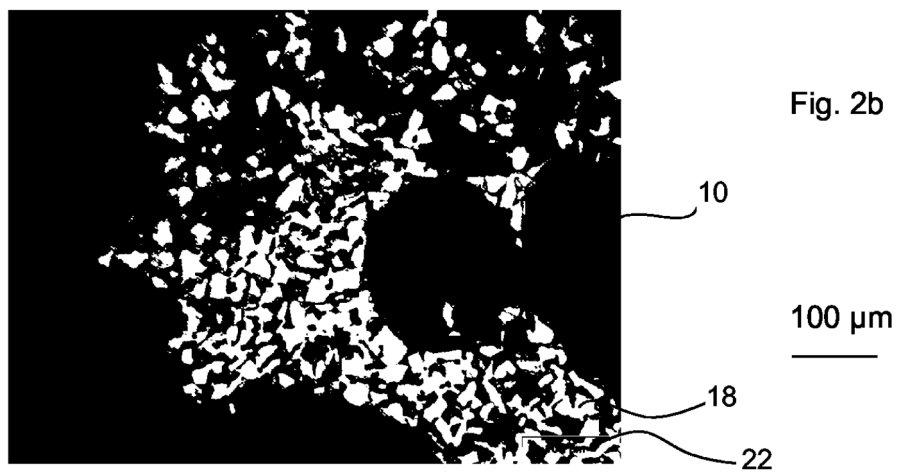


Figura 5

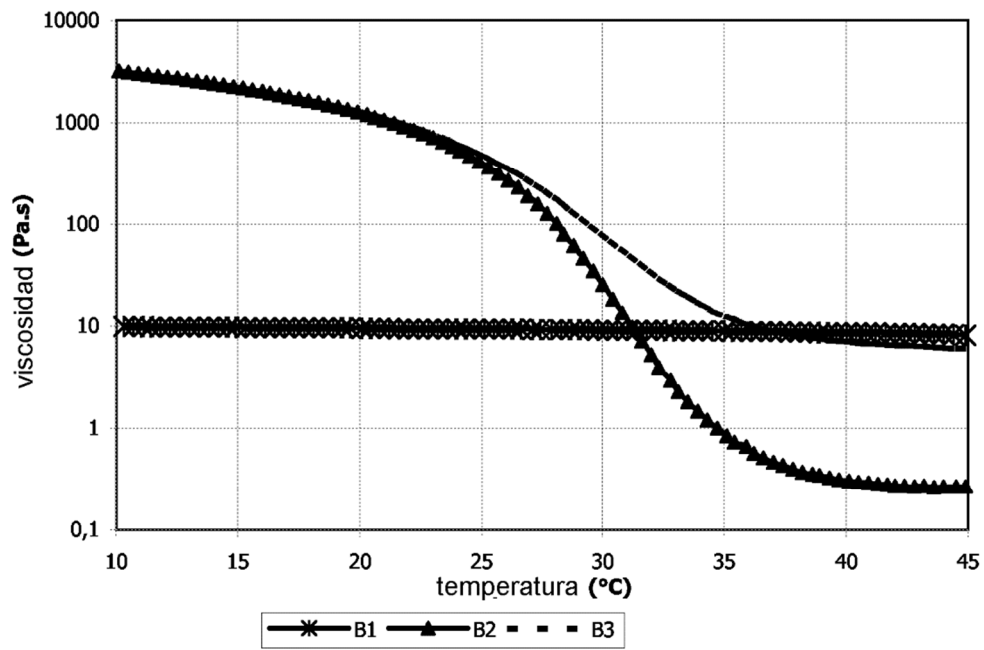
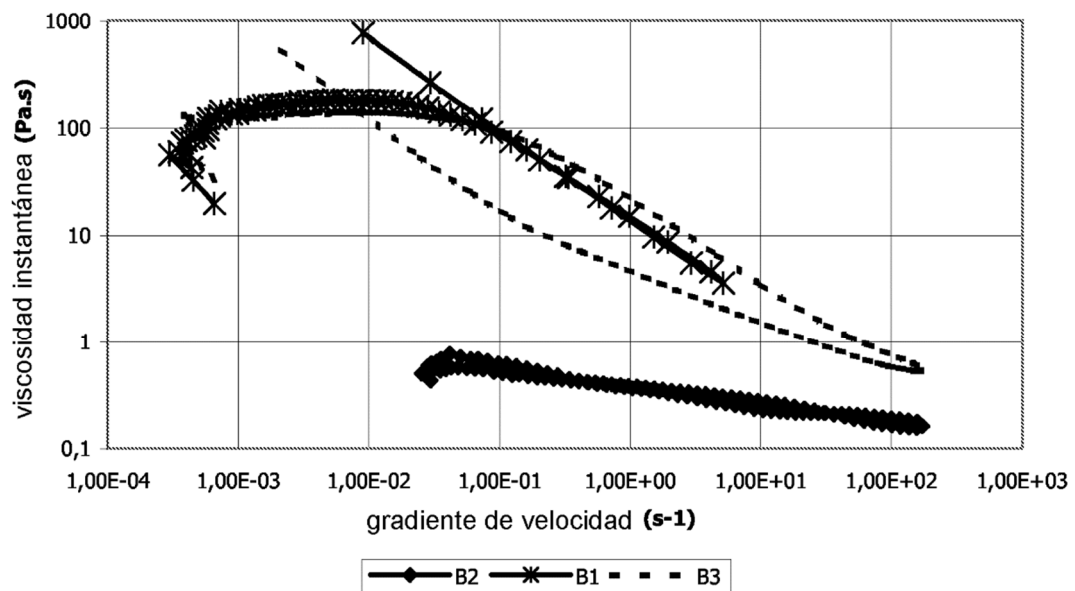


Figura 6



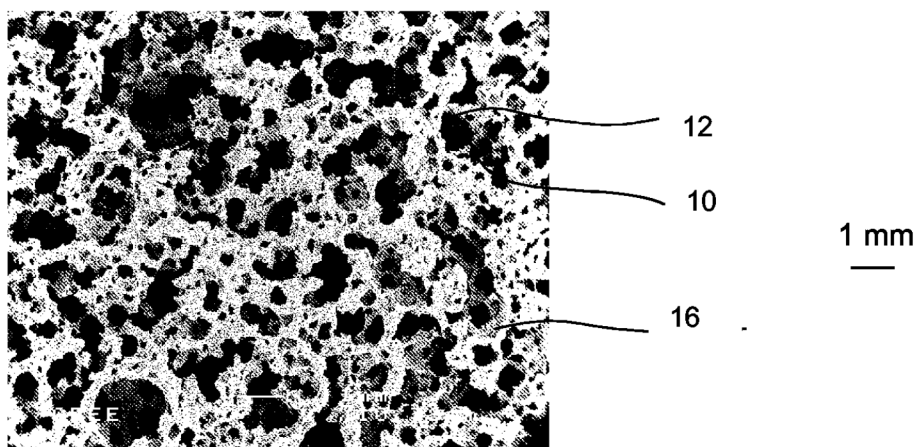


Fig. 7

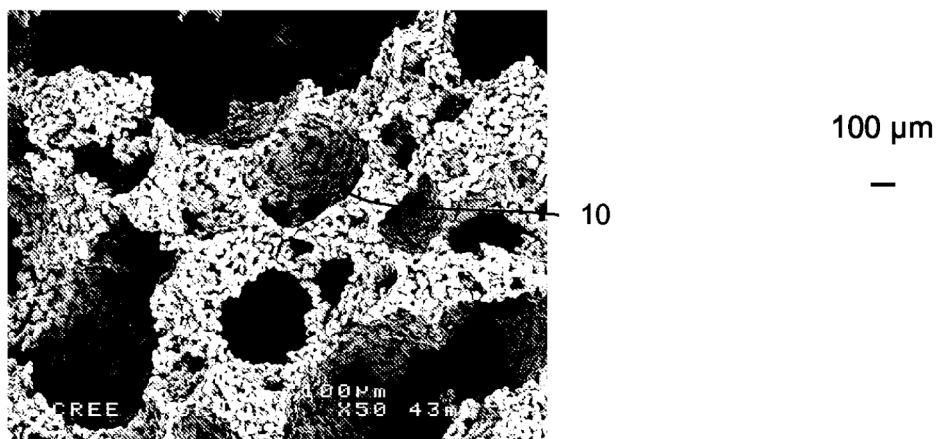


Fig. 8

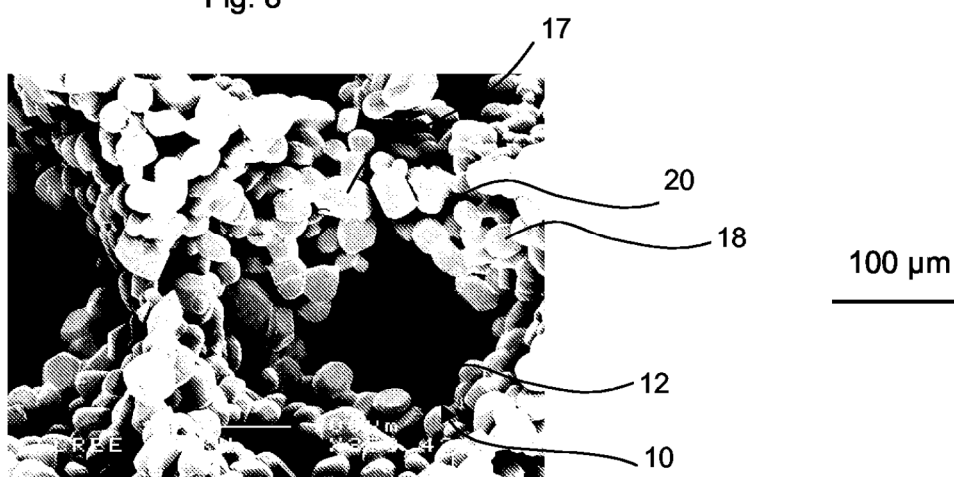


Fig. 9