

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 239**

51 Int. Cl.:

C04B 35/624 (2006.01)

C04B 38/02 (2006.01)

C04B 35/573 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2005** **PCT/FR2005/001940**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2006** **WO06018536**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2005** **E 05793305 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017** **EP 1778601**

54 Título: **Espuma cerámica cocida porosa, su procedimiento de fabricación y su utilización**

30 Prioridad:

28.07.2004 FR 0408330

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

11.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HIS, CHRISTIAN;
PRIGENT, SAMUEL;
SCALABRINO, MATTEO y
VILLERMAUX, FRANCELINE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 649 239 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 cocida porosa, su procedimiento de fabricación y su utilización

La invención se refiere a una espuma cerámica cocida a base de carburo de silicio recristalizado que presenta una porosidad intergranular, a un procedimiento de obtención de tal espuma y a utilizaciones de tal espuma.

- 5 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, etc.

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

- 10 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).

- 15 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
20 otro lado, es difícil realizar unas piezas con poros de dimensiones inferiores a 200 μm .

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.

- 25 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.

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.

- 30 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.

- 35 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.

- 40 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,
- 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
45 espuma, manteniéndose la temperatura suficientemente elevada para evitar la gelificación del biogel,
- 4) Vertido de la espuma en un molde,
- 5) Enfriamiento hasta gelificación del biogel,
- 6) Secado, después cocción de la espuma obtenida.

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.

La solicitud de patente francesa depositada por la compañía Saint-Gobain Centre de Recherches et d'Etudes Europeen bajo el número FR 0408330 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.

Para este propósito, el documento FR 0408330 propone un procedimiento de fabricación de una pieza cerámica porosa que 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 obtener una espuma,

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

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

e) cocción por tratamiento a alta temperatura de dicho preformado con el fin de obtener una espuma cerámica cocida.

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} .

Los inventores de la invención descrita en el documento FR 0408330 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 y/o que presentan formas complejas (cono o cilindro hueco, porción de esfera hueva, etc.).

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.

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

El documento EP 1 277 717 A1 describe una espuma cerámica cocida porosa de carburo de silicio recristalizado, que presenta una porosidad total del 59%.

Existe por lo tanto una necesidad permanente para espumas cerámicas que presentan unas superficies disponibles todavía más elevadas o, a superficie disponible equivalente, una densidad más baja.

El objetivo de la presente invención es satisfacer esta necesidad.

Según la invención, se alcanza este objetivo mediante 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% estando la porosidad

intergranular formada por unos poros de un tamaño inferior a 10 μm , teniendo más del 15% de los poros celulares un tamaño superior a 300 μm , comprendiendo la espuma un carburo de silicio recristalizado.

A la diferencia de las espumas cerámicas según el estado de la técnica, cuyas paredes celulares son densas, la espuma cerámica según la invención presenta por lo tanto una porosidad intergranular. Como se podrá ver más en detalle a continuación en la descripción, esta porosidad intergranular desarrolla la superficie disponible sobre las paredes de las células de la espuma. A densidades de células idénticas, una espuma según la presente invención presenta por lo tanto una superficie expuesta al entorno exterior mucho más grande. La espuma según la invención representa así un progreso técnico considerable en la búsqueda de espumas cerámicas porosas que presentan una superficie disponible elevada.

10 Preferentemente, la espuma cerámica cocida de paredes porosas según la invención, o "de porosidad intergranular", presenta también una o varias de las características siguientes:

- la porosidad intergranular se forma mediante poros de un tamaño inferior a 10 μm , preferiblemente inferior a 8 μm , preferiblemente de promedio de 5 μm .

15 - el tamaño de los poros intergranulares es de media de 10 a 100 veces más pequeño que el de los poros celulares. Preferiblemente, el tamaño medio de los poros celulares se sitúa entre 80 y 120 μm , preferiblemente alrededor de 100 μm , y/o el tamaño medio de los poros intergranulares se sitúa entre 1 y 10 μm , preferiblemente alrededor de 5 μm .

20 - 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.

25 - menos del 10% en número de poros celulares tienen un tamaño inferior a 10 μm , y/o 20 a 85% de los poros celulares tienen un tamaño inferior a 300 μm , y/o 4 a 40% de los poros celulares tienen un tamaño superior a 450 μm , siendo los porcentajes unos porcentajes en número.

- la espuma cerámica porosa presenta en superficie menos de 1500, preferiblemente menos de 1000, más preferiblemente menos de 700, poros celulares por dm^2 .

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

30 La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de una espuma cerámica porosa según la invención que 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,

35 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,

40 remarcable por que la mezcla M comprende carburo de silicio, y por que la cocción en la etapa e) se efectúa en condiciones que permiten una consolidación por mecanismos de evaporación-recristalización de dicho carburo de silicio.

A continuación, en la descripción, se califica esta cocción como "cocción a alta temperatura". Esta cocción conduce a la formación de carburo de silicio recristalizado.

45 Preferentemente, el procedimiento según la invención 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 grados 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.

5 - 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} .

10 - 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.

15 - 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.

20 - 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.

25 - 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.

- dicha mezcla M presenta un contenido en agua inferior al 40%, preferentemente inferior al 30%, en porcentaje en peso.

30 - 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.

35 - 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.

40 La invención se refiere finalmente a la utilización de una cerámica porosa según la invención o de una 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).

45 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 a 4 muestran, con diferentes aumentos, unas imágenes obtenidas en un Microscopio Electrónico de Barrido sobre muestras tomadas a 10 a 20 mm de la superficie de espumas sinterizadas fabricadas según un procedimiento tal como aquel descrito en el documento FR 0408330, utilizando un polvo de alumina;

50 - las figuras 5 y 6 son unos gráficos que ponen en evidencia unos comportamientos reológicos de diferentes pre-mezclas B;

- 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 fabricadas según un

procedimiento según la invención.

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 según la invención, 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 . Tal distribución granulométrica permite ventajosamente obtener una espuma cerámica que presenta una porosidad intergranular particularmente desarrollada.

El dispersante, por ejemplo un tensioactivo de tipo poliacrilato, se selecciona de manera a ser eficaz a la temperatura de mezcla.

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 3% en peso.

La mezcla M puede además contener uno o varios aglutinantes termoplásticos 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.

- 5 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.

- 10 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.

- 15 Para fabricar unas espumas cerámicas del tipo de las representadas en las figuras 1 a 4, el preformado se calcina bajo aire, a su temperatura de sinterización, a saber 1200-1500°C para la cordierita y 1400-2300°C para la alumina, la mullita o la circona o el carburo de silicio. Unas condiciones posibles para la sinterización a alta temperatura del carburo de silicio se describen, por ejemplo, en el documento FR 2 313 331.

- 20 Las condiciones para la cocción en la etapa e) que permite fabricar unas espumas cerámicas según la invención, del tipo de las representadas en las figuras 7 a 9, son bien conocidas, siendo la recristalización del carburo de silicio una técnica antigua. Se puede referirse, por ejemplo, al documento US 2,964,823, expedido el 20 de diciembre de 1960, o al artículo "Finely Layered Recrystallized Silicon Carbide for Diesel Particulate Filters", Process Engineering, cfi/Ver. DKG 81 (2004) n° 10.

Preferiblemente, el preformado se calcina bajo atmósfera no oxidante, preferiblemente bajo atmósfera neutra, más preferiblemente bajo argón, a una temperatura que permite obtener un carburo de silicio recristalizado, preferiblemente comprendida entre 1800 y 2500°C, preferiblemente entre 2050 y 2350°C.

- 25 Se pueden considerar otras condiciones de cocción por tratamiento a alta temperatura, mientras que conduzcan a una recristalización del carburo de silicio.

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

- 30 La cerámica porosa obtenida por cocción mediante tratamiento a alta temperatura del preformado, del tipo de las representadas en las figuras 7 a 9 o en las figuras 1 a 4, es una espuma a 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 4 gramos por centímetros cúbicos para la alumina y 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.

- 35 La espuma presenta una pluralidad de células 10 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.

Se refiere ahora a las figuras 5 y 6.

- 40 La figura 5 representa la evolución de la viscosidad de tres pre-mezclas B1, B2 y b3, proporcionadas a título de ejemplos.

- 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.

- 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.

- 45 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.

- 50 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.

- 5 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.

- 10 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 de gelatina no tiene aparentemente de manera sustancial ningún efecto técnico a temperaturas inferiores a 25°C y parece por lo tanto poder alcanzar solamente un aumento de los costes de fabricación.

- 15 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.

- 20 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.

- 25 Los inventores han 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.

- 30 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.

- 35 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.

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 piezas de grandes dimensiones.

- 40 Se refiere ahora a las figuras 7 y 9 que representan unas fotografías en microscopio electrónico de barrido de una espuma cerámica de carburo de silicio recristalizado a porosidad intergranular, que corresponde al ejemplo 21 según la invención descrito a continuación.

- 45 Esta espuma se ha obtenido en el caso particular en el que el polvo cerámico utilizado en la etapa a) del procedimiento descrito anteriormente es un polvo que comprende al menos 95% en peso de carburo de silicio, y en el que la cocción por tratamiento a alta temperatura se efectúa en condiciones que permiten la recristalización del carburo de silicio.

Estas condiciones son bien conocidas por el experto en la materia.

- 50 Se puede observar que las paredes cerámicas que delimitan las células no son de misma naturaleza en las figuras 1-4 y 7-8. En efecto, las paredes de alumina (figuras 1 a 4) son densas mientras que las paredes de carburo de silicio recristalizado (figuras 7 a 9) son porosas.

Las paredes 17 de carburo de silicio recristalizado que delimitan las células 10 son formadas, en efecto, por aglomeración de granos 18, dejando esta aglomeración subsistir unos intersticios 20, o "poros intergranulares" entre los granos 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 más grandes.

5 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.

En el caso de las espumas de carburo de silicio recristalizado según la invención, la porosidad intergranular coexiste así con la "porosidad de interconexión" entre las células de la espuma.

10 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.

15 La porosidad total es la suma de la porosidad de interconexión y de la porosidad intergranular.

En el ejemplo representado en las figuras 7 a 9, el tamaño medio de los poros celulares se sitúa alrededor de 100 μm mientras que el tamaño medio de los poros intergranulares se sitúa alrededor de 5 μm . La porosidad total del ejemplo 21 es del 86% (densidad 0,43 g/cm³) y la porosidad intergranular es de aproximadamente 10%.

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

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

La presencia de una doble porosidad ajustable en las espumas cerámicas a base de carburo de silicio recristalizado según la invención, es particularmente ventajosa.

25 La presencia de la porosidad intergranular confiere en efecto al mismo tiempo una muy grande superficie disponible y una baja densidad.

Las espumas a porosidad intergranular según la invención son por lo tanto eficaces para la filtración y/o como soporte de catalizador, y al mismo tiempo ligeras.

30 Su baja densidad implica también una baja inercia térmica. Estas espumas resisten por lo tanto muy bien a las fuertes temperaturas y son por lo tanto bien adaptadas para servir de soportes de cocción. Las espumas de carburo de silicio recristalizado son 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, las espumas de carburo de silicio recristalizado son también perfectamente adaptadas para formar unos difusores de llama en unos quemadores infrarrojos.

35 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 80 y 120 μm , preferentemente alrededor de 100 μm , y/o que el tamaño medio de los poros intergranulares esté situado entre 1 y 10 μm , preferentemente alrededor de 5 μm .

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

40 En los ejemplos comparativos e inventivos siguientes, las materias primas utilizadas se han seleccionado de entre:

- alumina Al_2O_3 reactiva, o una mezcla de aluminas reactivas, que contiene más del 99% de Al_2O_3 , pudiendo el diámetro mediano variar de 0,1 μm a 200 μm ;

- circonita que contiene más del 99% de ZrO_2 , pudiendo el diámetro mediano variar de 0,1 μm a 200 μm ;

- Prox[®] BO_3 , dispersante a base de poliacrilato de amonio, comercializado por Synthron;

45 - gelatina GPA A0, comercializada por Wesardt International;

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

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

PPMC;

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

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

5 - cordierita, cuyo diámetro mediano está situado alrededor de 4 μm y que contiene 54% de SiO_2 , 29% de Al_2O_3 , 13% de MgO y menos de 2,5% de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$;

- mullita, cuyo diámetro mediano está situado alrededor de 9 μm y que contiene 26% de SiO_2 , 73% de Al_2O_3 , 13% de MgO y menos de 2,5% de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$;

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

- 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.

15 En todos los ejemplos comparativos e inventivos siguientes, el dispersante es siempre el Prox[®] BO3, el agente espumante siempre el W53FL, el plastificante es la glicerina y el endurecedor es el RHODOVIOL[®] 4/125.

La barbotina A se realiza por dispersión del polvo cerámico y del dispersante en agua. El polvo cerámico es la alumina (Al_2O_3) para los ejemplos comparativos 1 a 16 y 19, la mullita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) para el ejemplo comparativo 17, una mezcla de 80% de cordierita y 20% de mullita para el ejemplo comparativo 18, una mezcla de 80% de alumina y 20% de circonita para el ejemplo comparativo 20 y al menos dos polvos de carburo de silicio para los ejemplos según la invención 21 a 23 según las proporciones másicas siguientes:

20

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

Para los ejemplos 21 a 23 según la invención, el 0,45% de sosa 1N ha desempeñado el papel de dispersante; la barbotina tenía así un pH de alrededor de 9.

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.

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

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, salvo para el ejemplo comparativo 19 para el cual el molde tiene una altura de 80 mm (sección idéntica: 300 mm x 300 mm). Se seca durante 24 horas a temperatura ambiente y después durante 24h a 35°C bajo una ventilación forzada para obtener la preforma.

30

Este preformado se sinteriza después bajo aire durante 4 horas a 1600°C, salvo para los ejemplos comparativos 1 y 2 para los cuales el preformado obtenido era demasiado friable para soportar el ciclo de sinterización y para los ejemplos de invención 21 a 23 para los cuales el preformado se ha cocido bajo argón durante 3 horas a 2270°C para obtener carburo de silicio recristalizado.

35

Se puede observar que, durante la cocción por tratamiento a alta temperatura, la extracción dimensional, del orden de 15 a 20%, es sustancialmente la misma en todas las direcciones.

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

40

Tabla 1

	dispersante	gelatina	xantano	Agente espumante	agua	Glicerina	Endurecedor	Densidad	solidificación después del	Fisuras después del secado	Resistencia mecánica
	% en peso en la mezcla M (1)							g/cm ³			mPa
1	0,6	5,3	/	2,2	27,9	/	/		N		
2	0,6	5,2	/	2,1	29,9	/	/		N		
3	0,6	3,1	0,1	2,2	28,6	/	/	0,57	O	O	2,3
4	0,7	1,8	0,2	2,2	28,9	/	/	0,48	O	O	
5	0,7	1,0	0,2	2,2	29,2	/	/	0,47	O	O	
6	0,7	1,8	0,1	2,2	28,7	1,0	/	0,50	O	N	
7	0,6	3,1	0,1	2,2	28,3	1,0	/	0,50	O	N	
8	0,6	2,4	0,1	2,2	28,5	1,0	/	0,52	O	N	
9	0,7	1,8	0,1	2,2	28,7	1,0	/	0,50	O	N	
10	0,6	2,4	0,1	2,2	28,4	1,0	0,3	0,53	O	N	
11	0,6	2,4	0,1	2,2	28,4	1,0	0,1	0,54	O	N	
12	0,6	1,8	0,1	2,2	29,0	1,0	0,6	0,50	O	N	
13	0,6	1,8	0,1	2,2	28,5	1,0	0,6	0,47	O	N	
14	0,6	1,8	0,1	2,2	28,3	1,0	0,6	0,94	O	N	
15	0,6	1,8	0,1	2,2	28,5	1,0	0,6	0,69	O	N	4,2
16	0,6	1,8	0,1	2,2	28,3	1,0	0,6	1,08	O	N	9,3
17	0,6	1,8	0,1	1,6	28,5	1,0	0,6	0,50	O	N	
18	0,6	1,7	0,1	1,5	33,1	0,9	0,6	0,44	O	N	2,2
19	0,6	1,8	0,1	1,6	28,3	1,0	0,6	1,00	O	N	6,5
20	0,6	1,8	0,05	2,2	28,5	1,0	0,6	0,55	O	N	
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).

Finalmente, para algunas espumas, se observa la presencia de algunas fisuras sobre las piezas secadas. La presencia de fisuras está indicada por "O" en la tabla 1, "N" significa que no se observa ninguna fisura. Estas fisuras

están principalmente situadas sobre las aristas de las piezas y tienen una longitud de algunos mm hasta algunos cm. Estas fisuras no son críticas y podrían ser eliminadas por mecanización. Sin embargo, son molestas.

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

5 Los resultados de la tabla 1 demuestran la ventaja en añadir un agente estabilizante apto para fijar la estructura obtenida por espumado mecánico. Se obtienen así unas piezas homogéneas y de dimensiones deseadas.

10 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 una cocción muy rápida y un efecto de "costras" sobre el producto final. Este efecto favorable es particularmente útil para la fabricación de piezas de grandes dimensiones.

15 Como se ha descrito anteriormente, las espumas cerámicas fabricadas según el procedimiento descrito anteriormente, en particular las espumas según la invención, 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 .

20 Estas espumas según la invención 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 .

25 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.

30 La presencia de poros celulares grandes de las espumas según la invención 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.

35 Como aparece claramente ahora, la invención proporciona 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.

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.

40 En particular, la espuma cerámica a porosidad intergranular según la invención se caracteriza por una microestructura particular, una porosidad total comprendida entre 50 y 92% y una porosidad intergranular de al menos 5%, siendo la porosidad intergranular formada por unos poros de un tamaño inferior a 10 μm , teniendo más del 15% de los poros celulares un tamaño superior a 300 μm , comprendiendo la espuma carburo de silicio recristalizado.

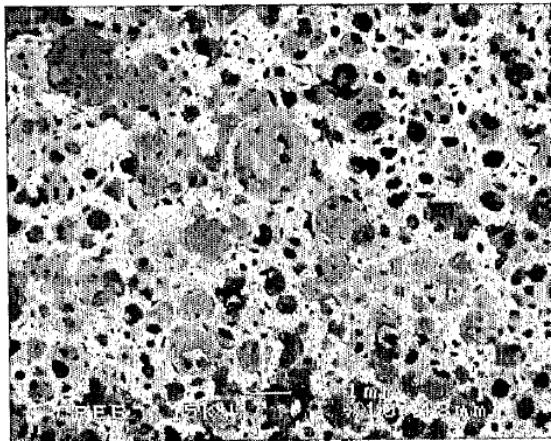
45 Al conocimiento de los inventores, una espuma cerámica cocida de carburo de silicio recristalizada que presenta esta microestructura, en particular una espuma cocida de carburo de silicio recristalizada, no se conoce del estado de la técnica. La invención se refiere por lo tanto a cualquier espuma cerámica cocida según la reivindicación 1, independientemente del procedimiento utilizado para fabricarla.

50 En 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 otros materiales cerámicos.

REIVINDICACIONES

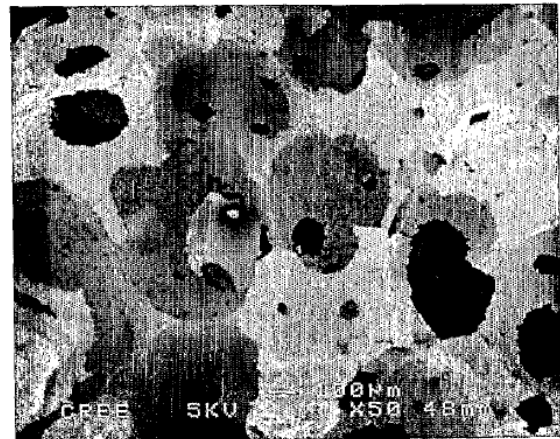
1. Espuma cerámica cocida porosa que presenta una porosidad total comprendida entre 50 y 92% y una porosidad intergranular de por lo menos 5%, siendo la porosidad intergranular formada por unos poros de un tamaño inferior a 10 μm , teniendo más del 15% de los poros celulares un tamaño superior a 300 μm , comprendiendo la espuma carburo de silicio recristalizado.
2. Espuma cerámica porosa según la reivindicación 1, que comprende al menos 95% en masa de carburo de silicio recristalizado.
3. Espuma cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta una porosidad intergranular de por lo menos 8%.
4. Espuma cerámica porosa según la reivindicación 1, que presenta una porosidad intergranular de por lo menos 10%.
5. Espuma cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño de los poros intergranulares es de promedio 10 a 100 veces más pequeño que el de los poros celulares.
6. Espuma cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño medio de los poros celulares se sitúa entre 80 y 120 μm y/o el tamaño medio de los poros intergranulares se sitúa entre 1 y 10 μm .
7. Espuma cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que menos del 10% de los poros celulares tienen un tamaño inferior a 10 μm y/o 20 a 85% de los poros celulares tienen un tamaño inferior a 300 μm y/o 4 a 40% de los poros celulares tienen un tamaño superior a 450 μm , siendo los porcentajes unos porcentajes en número.
8. Procedimiento de fabricación de una espuma cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo 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,caracterizado por que la mezcla M comprende carburo de silicio y por que se efectúa la cocción en la etapa e) en condiciones que permiten una consolidación por mecanismo de evaporación-recristalización de dicho carburo de silicio.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polvo cerámico utilizado en la etapa a) presenta más del 95% en peso de carburo de silicio.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, en el que los tamaños de partículas del polvo cerámica utilizados en la etapa a) están distribuidos según una repartición bimodal.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, 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} .
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicho agente estabilizante se selecciona del grupo formado por xantano y carragenano, o una mezcla de estos.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que, en la etapa a), se añade a dicha mezcla M un agente plastificante en una cantidad en peso comprendida entre 0,25 y 1 vez la de dicho agente gelificante.

14. Utilización de una espuma cerámica porosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o de una espuma cerámica porosa fabricada según un procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13 para el aislamiento térmico, en particular en hornos, para soportes de catálisis, para la filtración de líquidos o de gases calientes, como difusor en un quemador a gas, en un receptor volumétrico solar, o como pieza de arcilla refractaria.
- 5



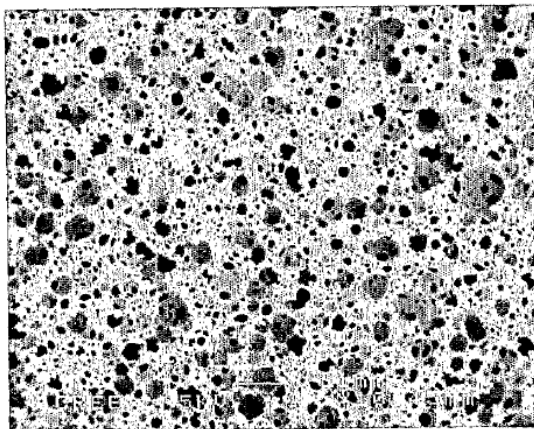
1 mm

Figura 1



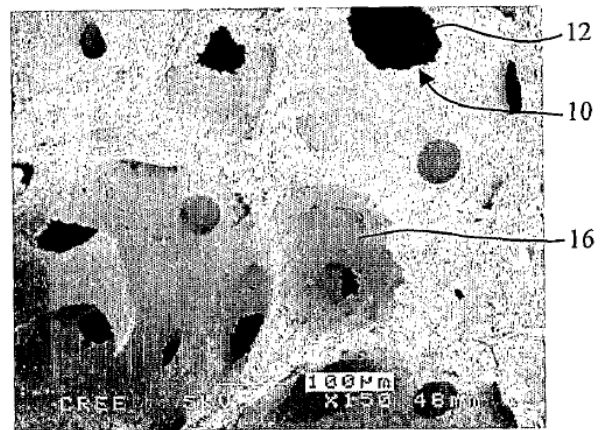
100 μm

Figura 2



1 mm

Figura 3



100 μm

Figura 4

Figura 5

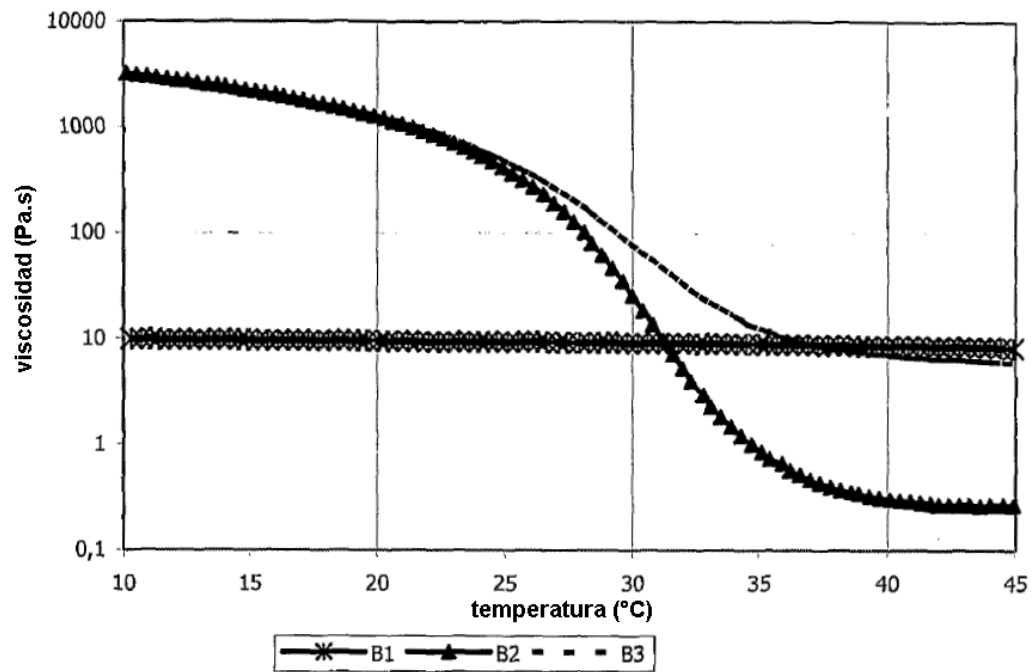
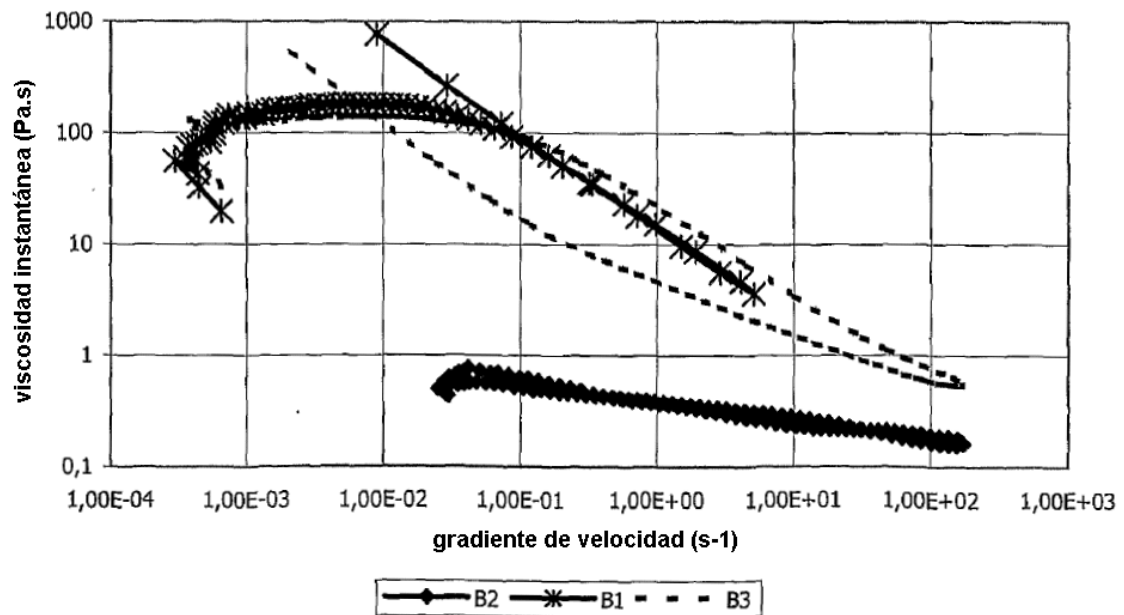


Figura 6



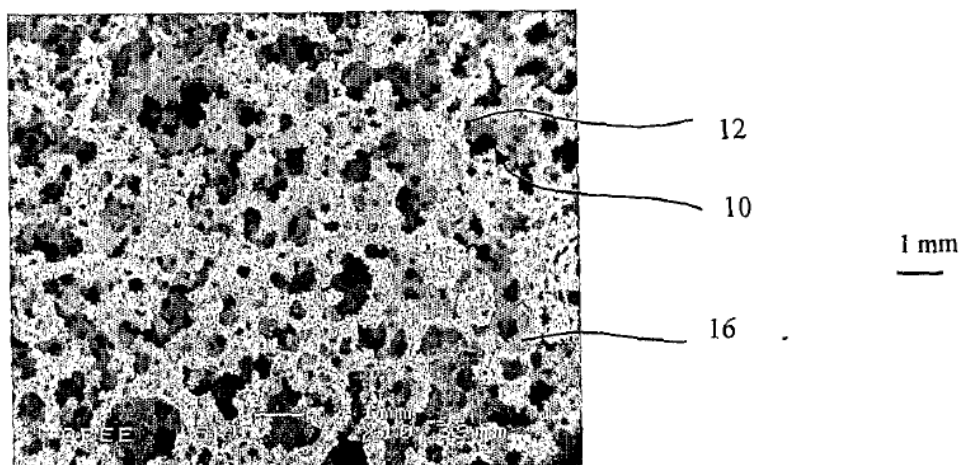


Figura 7

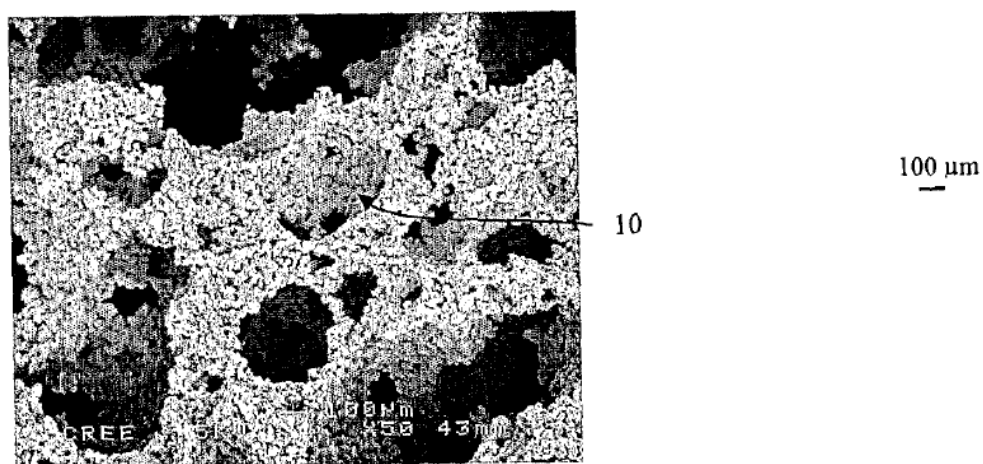


Figura 8

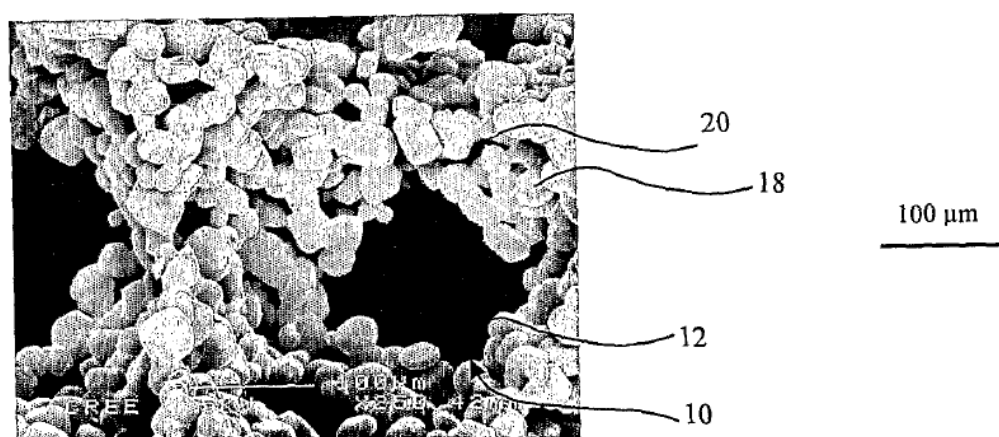


Figura 9