

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 875**

51 Int. Cl.:

C03B 5/43 (2006.01)
C04B 35/632 (2006.01)
C04B 35/638 (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)
C04B 111/28 (2006.01)
C04B 35/14 (2006.01)
C04B 35/63 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2015** **E 15750655 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 3174838**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un material refractario con un elevado grado de emisión espectral, así como procedimiento para aumentar el grado de emisión espectral de cuerpos moldeados refractarios**

30 Prioridad:
01.08.2014 DE 102014215214

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2019

73 Titular/es:
P-D REFRACTORIES GMBH (100.0%)
Wilsdruffer Strasse 11
01723 Wilsdruff, DE

72 Inventor/es:
BRUNK, FRED

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 699 875 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

Procedimiento para la producción de un material refractario con un elevado grado de emisión espectral, así como procedimiento para aumentar el grado de emisión espectral de cuerpos moldeados refractarios

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un cuerpo moldeado refractario, en particular de un cuerpo moldeado refractario calcinado para hornos de fundición de vidrio, según la cláusula precharacterizante de la reivindicación 1, así como a un procedimiento para aumentar el grado de emisión espectral de cuerpos moldeados refractarios según la cláusula precharacterizante de la reivindicación 8.

10 Hornos de fundición de vidrio alimentados con combustible son instalaciones de proceso a alta temperatura de alto consumo energético, en los que las materias primas requeridas para la producción del vidrio son fundidas desde la parte superior con quemadores a temperaturas superiores a 1450 °C, en el caso de vidrios a base de cal y sosa hasta 1550 °C, para formar una masa fundida líquida de vidrio. La transmisión de calor sobre la masa fundida de vidrio tiene lugar en este caso casi exclusivamente mediante radiación, tanto directamente desde la llama del quemador o bien los gases de combustión como indirectamente a través de la superficie del lado caliente del revestimiento refractario por encima del nivel de la masa fundida de vidrio en la estructura superior (bóveda del horno y paredes laterales), que actúa como superficie calefactora secundaria. En este caso, se produce también obligatoriamente una radiación opuesta y reflexiones múltiples entre la bóveda y las paredes. De forma determinante para la transmisión de calor son en este caso las propiedades de radiación dependientes de la longitud de onda y la temperatura de los componentes principales de la cámara del horno, es decir, de la atmósfera del horno, que participan en el intercambio de la radiación, el material refractario y la masa fundida de vidrio. Una descripción de hornos de fundición de vidrio se encuentra, p. ej., en la obra "Glasschmelzöfen" de W. Trier (ISBN 3-540-12494-2).

25 Dado que los materiales refractarios presentan propiedades de radiación selectivas, su magnitud característica para su comportamiento de radiación es el grado de emisión dependiente de la longitud de onda y de la temperatura, el cual debe determinarse de forma metrológica. Para consideraciones energéticas tales como, p. ej., cálculos de transmisión de calor, se requiere el grado de emisión global dependiente de la temperatura y promediado a lo largo de todas las longitudes de onda. En este caso, es determinante el intervalo de longitudes de onda de aprox. 1 µm a 5 µm, dado que en el caso de las temperaturas que reinan en los hornos de fundición de vidrio se suprime, en virtud de la ley de desplazamiento de Wien y de la ley de radiación de Planck, la mayor parte de la energía transmitida por la radiación. Los grados de emisión espectrales dependen, en primer término, de la composición química y mineralógica del material refractario. El grado de emisión puede adoptar valores entre 0 y 1, representando este último un estado ideal físico (los denominados cuerpos negros).

35 Hornos de fundición de vidrio para la producción de vidrio de cal y sosa, la porción con mucho dominante en la producción global de vidrio, se suministran en la estructura superior del horno, en particular en la bóveda del horno, con ladrillos del horno densos. En virtud de las propiedades de los materiales termomecánicas extraordinarias, requeridas para el empleo en la bóveda a temperaturas de aprox. 1500 °C a 1600 °C, se utilizan exclusivamente calidades de ladrillos de sílice pobres en fundente con un contenido en SiO₂ de al menos 93%, por norma general por encima de 95%. Otro motivo técnicamente determinante para su uso es el buen comportamiento de disolución de componentes de los ladrillos de sílice en contacto con la masa fundida de vidrio. En la zona de las paredes claramente menos solicitadas mecánicamente, se emplean también ladrillos de alúmina-zirconia-sílice estables frente a la corrosión (ladrillos AZS fundidos en masa fundida) los cuales, junto a los componentes principales Al₂O₃ y ZrO₂ poseen un bajo contenido en SiO₂ de aprox. 12% a 16%. No obstante, en este caso se ha de considerar, entre otros, el riesgo de un exudado de la fase de vidrio a partir del material del ladrillo, condicionado por el empleo, que se disuelve difícilmente en la masa fundida de vidrio y conduce a la formación de impurezas u otros defectos en el vidrio. Una perspectiva sobre ladrillos de sílice y materiales de AZS la proporciona, p. ej., el libro "Handbook of Refractory Materials", Comp. G. Routschka y H. Wuthnow (ISBN 978-3-8027-3162-4).

45 Para la producción de ladrillos de sílice altamente conductores del calor con una densidad muy baja se conoce del documento US 4.183.761, utilizar como componente de relleno 0,5 a 10% en peso de nitruro de silicio (Si₃N₄, que contiene también Si₂ON₂) o carburo de silicio (SiC) o una mezcla de los dos con un tamaño de granos menor que 0,074 mm y, durante el proceso de calcinación entre 1200 °C y 1400 °C, mantener una realización de la temperatura muy complicada y una atmósfera del horno muy especial. Con ello se garantiza que el nitruro y/o carburo de grano muy fino, necesario durante la calcinación del ladrillo, se transforme, bajo un aumento de volumen, por completo en SiO₂ que rellena los poros de la matriz y, por consiguiente, conforma una estructura del ladrillo más compacta. Los ladrillos producidos conforme a este documento de patente corresponden, en relación con la composición química-mineralógica y las propiedades de radiación, a ladrillos de sílice convencionales. Los ladrillos de sílice altamente conductores del calor son, no obstante, extremadamente contraproducidos para un empleo en el horno de fundición de vidrio, en particular en la bóveda, considerado desde un punto de vista técnico del calor, ya que con ello, en el

caso de una estructura constante por lo demás del aislamiento de la bóveda aumentarían las pérdidas de calor y no se podría alcanzar una mejora de las propiedades de radiación con ladrillos de este tipo.

5 En el caso de los materiales refractarios, sílice y AZS, en relación con su transmisión de calor, es no obstante de gran desventaja el que su grado de emisión global disminuya fuertemente de manera conocida con la temperatura creciente. Es evidente que mediante una mejora de las propiedades de radiación del revestimiento refractario en la estructura superior se intensifica la transmisión de calor de radiación a la masa fundida de vidrio y, con ello, se puedan alcanzar ahorros de energía y/o aumentos en la productividad.

10 Para ello, se ha propuesto ya, por lo tanto, revestir la superficie (del lado caliente durante el empleo) del material refractario orientada hacia el hogar, presuponiendo que el revestimiento presente un grado de emisión mayor que el sustrato refractario. Estos agentes de revestimiento (los denominados revestimientos de alta emisión) se componen esencialmente de una carga (o bien mezcla de cargas) refractaria en forma de polvo, al menos un aglutinante y al menos un agente en forma de polvo con un elevado grado de emisión (agente de alta emisión). El agente de revestimiento es rociado o bien aplicado con brocha sobre el sustrato refractario en una capa fina en una consistencia similar a una pintura, antes de la puesta en funcionamiento del horno de fundición de vidrio.

15 En el documento de patente US 6.007.873 se propone, por ejemplo, un revestimiento de alta emisión para una temperatura de trabajo superior a 1000 °C, que se compone de un aglutinante con contenido en fosfato de aluminio y un aditivo de agente de alta emisión de 5% en peso a 75% en peso de óxidos de tierras raras del grupo cerio y terbio. Revestimientos de este tipo tienen, en general, un grosor de 10 µm a 250 µm. A diferencia de óxido de cerio (CeO₂ y/o Ce₂O₃), los agentes de alta emisión óxido de cromo (Cr₂O₃) y carburo de silicio (SiC) han fracasado, condicionado por la reacción, en el caso de una evaluación comparativa con temperaturas de trabajo de 1400 °C a 20 1500 °C. No se proporcionan datos con respecto al comportamiento real de radiación del revestimiento con contenido en óxido de cerio, así como del sustrato, los efectos conseguidos se indican únicamente de manera indirecta como mejora de la eficiencia global de un horno.

25 A partir del documento US 6.921.431 B2 se conoce un revestimiento protector del calor (Thermal Protective Coating), entre otros para materiales refractarios que ha de aumentar, en particular, también el grado de emisión del sustrato revestido y que, referido a la sustancia seca, presenta, entre otros, una proporción de aprox. 2% en peso hasta aprox. 20% en peso de uno o varios agentes de alta emisión, tales como hexaboruro de silicio (SiB₆), carburo de boro (B₄C), tetraboruro de silicio (SiB₄), carburo de silicio (SiC), disiliciuro de molibdeno (MoSi₂), disiliciuro de wolframio (WSi₂), diboruro de zirconio (ZrB₂), cromito de cobre (Cr₂Ce₂O₅) y óxidos de metales. El aglutinante es una sílice coloidal y/o alúmina, un aditivo estabilizador preferiblemente de mineral arcilloso de aprox. 1,5% en peso hasta 30 aprox. 5% en peso ha de aumentar la capacidad de almacenamiento de la solución de revestimiento preparada final (contenido en sólidos, aprox. 40% hasta aprox. 70%). Con el fin de evitar un descascarillado, se aconseja un grosor máximo del revestimiento en estado secado de aprox. 25,4 µm a 254 µm; como densidad óptima de la capa se mencionan 150 g a 200 de sustancia seca por m² de superficie del sustrato. El revestimiento ha de irradiar calor a 35 temperaturas de trabajo de hasta 3500 °F (1926 °C). No obstante, no se indican datos verificados con respecto al comportamiento de radiación o al menos una prueba sobre la funcionalidad.

El revestimiento refractario en la estructura superior de los hornos de fundición de vidrio se corroe con mayor o menor intensidad durante el empleo industrial con tiempos de funcionamiento del horno de aprox. 8 a 14 años, en virtud de las fuertes sollicitaciones térmicas y corrosivas, en particular mediante la reacción con los gases del horno 40 cargados con componentes de la mezcla y productos de evaporación, entre otros caracterizado por que se elimina sucesivamente material. La eliminación de material puede presentar en el caso de ladrillos de sílice, p. ej., en la bóveda, un grosor global de varios centímetros. El límite de aprovechamiento de un revestimiento delgado, de grano muy fino y, por lo tanto, poco estable frente a la corrosión, está por consiguiente muy limitado. Propiedades mecánicas insuficientes del revestimiento y/o una mala adherencia sobre el sustrato y/o una estabilidad deficiente 45 frente a la oxidación del agente de alta emisión utilizado, al igual que también reacciones condicionadas por el empleo entre el revestimiento y el sustrato refractario, actúan asimismo de manera fuertemente negativa sobre el tiempo de aprovechamiento. Se ha de tener en cuenta, en particular, que ya una pequeña cantidad de material de revestimiento que acceda a la masa fundida de vidrio, conduce a defectos en el vidrio cuando la composición química del revestimiento se desvíe fuertemente de la del vidrio.

50 Otra posibilidad para mejorar la transferencia de calor de radiación en un horno de fundición de vidrio se conoce del documento DE 28 14 250 C2, según el cual mediante un perfilado particular de la superficie en el lado de la cámara interna de los bloques de ladrillo refractarios en la estructura superior, se ha de alcanzar una superficie de radiación de calor ampliada. Para ello, las cavidades están configuradas en forma de pirámide o de tronco de cono, estando orientada su sección transversal mayor hacia la superficie del lado de la cámara interna. Una superficie de radiación 55 mayor y, en particular, también el hecho de que las cavidades se hayan de comportar como reflectores que reúnen

5 en haces a la energía térmica irradiada, han de determinar qué porciones de radiación de calor mayores sean emitidas desde la estructura superior a la cámara interna del horno. En el caso de esta forma de realización, sin embargo la parte más predominante de la superficie del revestimiento refractario dirigida al interior de la cámara del horno sigue estando configurada lisa y uniforme, por lo que, de acuerdo con las enseñanzas generales de la transmisión de radiación térmica, en teoría en todo caso se puede derivar solo una ligera mejora de la capacidad de radiación global. No solo también por eso se discute de forma controvertida por los círculos competentes la eficiencia de este tipo de perfilado de la superficie.

10 En el documento DE 1 261 044 se describe un ladrillo de sílice refractario con una elevada resistencia al descascarillamiento y una elevada estabilidad frente a influencias de la escoria. Para conseguir estas propiedades, el ladrillo presenta, junto a carburo de silicio y cuarzita, 1 a 10 por ciento en peso de TiO_2 .

En el documento GB 880 582 A se da a conocer un ladrillo de sílice ligado de forma refractaria, el cual contiene, junto a SiO_2 , SiC y compuestos de amonio. Con ello se ha de conseguir una escasa porosidad.

15 Misión de la invención es indicar un procedimiento para la producción de un material conformado refractario para la estructura superior de hornos de fundición de vidrio, mediante el cual se proporcione un ladrillo con una capacidad de radiación de calor mejorada. Misión de la invención es, además, proponer un procedimiento, con ayuda del cual se pueda aumentar el grado de emisión espectral de cuerpos moldeados refractarios.

Estos problemas se resuelven mediante las reivindicaciones 1 y 8. Perfeccionamientos ventajosos de la invención están contenidos en las respectivas reivindicaciones subordinadas.

20 La invención se explica a modo de ejemplo con ayuda de un dibujo. Se compara el comportamiento de radiación de un cuerpo moldeado (1) de acuerdo con la invención con el de materiales usuales en el comercio para la estructura superior de hornos de fundición de vidrio, un ladrillo de sílice (2) y un material de AZS (3) colado en masa fundida. En este caso, muestran:

La Fig. 1, los grados de emisión espectrales (temperatura de medición 1200 °C),
la Fig. 2, los correspondientes grados de emisión global dependientes de la temperatura.

25 El principio de medición para determinar los grados de emisión espectrales utilizado en este caso, al igual que también en los ejemplos de realización de este documento, se basa en la comparación de la densidad de corriente térmica de radiación espectral del material de muestra con la del radiador negro a la misma temperatura y en el caso de condiciones óptico-geométricas idénticas (el denominado principio comparativo de radiación estático). A partir del grado de emisión espectral medido a una temperatura, se calcula el grado de emisión global promediado a lo largo
30 de longitudes de onda, correspondiente a esta temperatura.

La invención se basa en el reconocimiento sorprendente de que la capacidad de radiación térmica de un cuerpo moldeado refractario calcinado puede ser mejorada de manera significativamente mensurable cuando una sustancia con elevado grado de emisión está presente incorporada de forma distribuida en la matriz del cuerpo moldeado, siendo la sustancia compatible con la matriz. A diferencia de un revestimiento aplicado por una cara, en el caso del material de acuerdo con la invención el agente de alta emisión es ya un componente de la estructura del material, de lo que resulta que todo el cuerpo moldeado posee una capacidad de radiación mejorada y una eliminación de material, condicionada por el empleo como consecuencia de solicitaciones corrosivas reinantes, no tenga como consecuencia la pérdida de la capacidad de radiación mejorada, como en el caso de una superficie de material revestida fina. Además de ello, el material de acuerdo con la invención puede suministrarse igualmente a los ladrillos refractarios utilizados convencionalmente en la estructura superior de hornos.
40

La invención prevé el uso de carburo de silicio como agente de alta emisión no oxidico, estable frente a altas temperaturas. El carburo de silicio (SiC) se prepara habitualmente mediante una reducción carbotérmica y coquización de arena de cuarzo (SiO_2) muy pura con coque del petróleo a 2000 °C hasta 2400 °C según el denominado procedimiento de Acheson. Característico para SiC en el empleo a alta temperatura, a temperaturas de hasta aprox. 1600 °C, es la configuración de una capa pasivante a base de dióxido de silicio como consecuencia de la reacción con oxígeno del aire procedente de la atmósfera del horno (la denominada oxidación pasiva). Este proceso tiene lugar ya durante la preparación del material de acuerdo con la invención durante una calcinación habitual. Sorprendentemente, se ha comprobado que la capa protectora de SiO_2 formada en torno al núcleo de SiC remanente, es decir, el agente de alta emisión, es reforzada decisivamente o bien protegida frente a la corrosión (compatibilidad) mediante un elevado contenido en SiO_2 de acuerdo con la invención en la matriz de al menos 90%, preferiblemente al menos 94% en peso. Esto es válido particularmente también para la superficie o bien para la estructura del cuerpo moldeado que limita en la superficie, la cual en última instancia determina en el posterior
50

empleo el comportamiento frente a la radiación. Como ventajoso se ha manifestado el uso de SiC en un tamaño de granos menor que 1,5 mm, preferiblemente menor que 1 mm.

Una vez que ha sido reconocido en el marco de la invención el efecto positivo del SiO₂, un aspecto ventajoso de una forma de realización particular de la invención estriba en utilizar granos de SiC que presenten ya una capa protectora de SiO₂, preferiblemente mediante el empleo de material de reciclaje, tal como, por ejemplo, coadyuvantes de calcinación.

El elevado contenido en SiO₂ en la matriz determina, entre otros, también que el material de acuerdo con la invención adquiera las propiedades termomecánicas necesarias para un empleo a alta temperatura, en particular el comportamiento de flujo a presión. Este se asegura mediante una calcinación de producción habitual, formándose a partir de las materias primas de SiO₂ utilizadas ampliamente los componentes de SiO₂ cristalinos tridimita y/o cristobalita en la matriz.

La base de la materia prima para la configuración de la matriz del material de acuerdo con la invención es SiO₂ amorfo o SiO₂ cristalino, o una mezcla de ambos en una granulación de 0 – 6 mm, preferiblemente 0 – 4 mm, habitual para materiales refractarios cerámicos toscos. Por ejemplo, como SiO₂ amorfo se utiliza vidrio de cuarzo transparente (cuarzo fundido translúcido) o silicio fundido turbio (cuarzo fundido translúcido) o una mezcla de ambos, los contenidos en SiO₂ se encuentran en más de 99% en peso. Durante la calcinación del ladrillo tiene lugar por encima de una temperatura de aprox. 1150 °C una transformación en cristobalita. Como materias primas cristalinas se emplean preferiblemente cuarzitas, arenas de cuarzo y harinas de cuarzo naturales, que se componen mineralógicamente de cuarzo β, con contenidos en SiO₂ mayores que 96% en peso individualmente o en forma de mezcla. En el caso de una elevada proporción de materias primas ricas en cuarzo, es necesaria una adición adecuada de un mineralizador que en el caso de la combustión del cuerpo moldeado fomente de manera rentable la transformación más amplia requerida del cuarzo en cristobalita y tridimita y no destruya sus propiedades de radiación mediante una reacción con el agente de alta emisión. P. ej., hidrato de calcio Ca(OH)₂ cumple estos criterios y se ha manifestado como particularmente adecuado, ya que actúa adicionalmente también como aglutinante.

Según la invención, el agente de alta emisión con contenido en carburo de silicio se mezcla con al menos una materia prima de SiO₂ granulada y con un aglutinante adecuado o mezcla de aglutinantes, eventualmente en combinación con agua, de modo que resulta una masa prensable. Como aglutinantes pueden utilizarse, p. ej., lignosulfonatos (lejía al sulfito), dextrina, hidrato de calcio y fosfatos. Las materias primas que presentan SiO₂ se disponen en este caso de manera que en la masa seca esté presente al menos 78% en peso de SiO₂, teniéndose en cuenta que la matriz del material subsiguientemente conformado, secado y calcinado presente al menos 90% en peso de SiO₂, preferiblemente al menos 94% en peso. La proporción de sustancia con contenido en carburo en la mezcla se determina de modo que esté presente 0,2% en peso a 20% en peso, preferiblemente 0,3% en peso a 15% en peso, referido al material calcinado.

La masa preparada se conforma, p. ej., para formar ladrillos y los ladrillos se secan. A continuación, los ladrillos se calcinan en condiciones habituales en general para materiales refractarios ricos en SiO₂, a temperaturas de sinterización por encima de 1200 °C, preferiblemente entre 1300 °C y 1550 °C. Los ladrillos tratados de esta manera han configurado una matriz que convenientemente es predominantemente cristalina, es decir, cristobalita o tridimita o presenta una mezcla a base de ambas, siendo el contenido en cuarzo lo más bajo posible, preferiblemente menor que 1% en peso

Los siguientes ejemplos de realización se indican para fines explicativos y no están pensados para limitar el alcance de protección de la invención.

Ejemplos 1 a 3: los componentes de materias primas granulares silicio fundido amorfo en rayos X con un núcleo máximo de 4 mm y una granulometría típica, y diferentes cantidades de SiC del tamaño de grano 0-1 se mezclan homogéneamente en conjunto como 100% en peso bajo la adición de adicionalmente 1% de lejía al sulfito y 3,5% en peso de agua. Las proporciones de SiC ascienden a 0% en peso (Ejemplo 1), 5% en peso (Ejemplo 2) y 15% en peso (Ejemplo 3), reemplazándose en el caso de la adición de 0% en peso y 5% en peso de la porción que falta en cada caso de 15% en peso de SiC por silicio fundido en la granulación correspondiente. Las mezclas obtenidas de esta manera se prensan a una fuerza de prensado de aprox. 80 MPa para formar cuerpos moldeados. Después de un secado a 110°C hasta la constancia en peso, las piezas en bruto se calcinan a una temperatura de sinterización de aprox. 1450 °C. En el caso de los cuerpos moldeados calcinados, la proporción determinada por difracción de rayos X de SiO₂ cristalino (cristobalita) es mayor que 50% en peso.

- Ejemplos 4 a 6: en comparación con los Ejemplos 1 a 3, como componente de materia prima de SiO₂ se emplea SiO₂ cristalino con un grano máximo de 3 mm y las proporciones en SiC en la granulación de 0-1 mm ascienden a 0% en peso (Ejemplo 4), 0,5% en peso (Ejemplo 5) y 5% en peso (Ejemplo 6). La porción que falta en cada caso de 5% en peso de SiC es reemplazada por SiO₂ cristalino en la granulación correspondiente. Adicionalmente, se añaden 0,5% en peso de lejía al sulfito, 4% en peso de agua y aprox. 3% en peso de hidrato de óxido de calcio y se mezclan hasta la homogeneidad. Los cuerpos prensados a una fuerza de prensado de aprox. 80 MPa y secados a continuación hasta una constancia de peso a 110 °C se calcinan a una temperatura de sinterización de aprox. 1450 °C. La proporción de cuarzo no transformado se encuentra en el caso de los cuerpos moldeados calcinados en menos de 1% en peso.
- 10 Las propiedades determinantes calculadas las muestra la siguiente Tabla. Como magnitud caracterizante para el comportamiento de radiación se indica el grado de emisión global a 1600 °C promediado a lo largo de todas las longitudes de onda.

Característica	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Base de materia prima de SiO ₂	amorfa	amorfa	amorfa	cristalina	cristalina	cristalina
Densidad aparente (g/cm ³)	1,83	1,87	1,89	1,83	1,84	1,83
Porosidad abierta (%)	19,9	19,2	20,7	21,1	20,8	21,1
Resistencia a la presión en frío (MPa)	22	24	23	47	45	49
Contenido en SiO ₂ (% en peso)	99,7	94,9	85,3	96,2	95,8	92,3
Contenido en SiC (*) (% en peso)	---	4,77	14,30	---	0,38	3,81
Grado de emisión global a 1600°C (s.D.)	0,51	0,72	0,80	0,50	0,62	0,72
Aumento	---	+41 %	+57%	---	+24 %	+44 %

(*) según la norma DIN EN ISO 21068-1/2

- 15 Las propiedades de radiación de los cuerpos moldeados calcinados, no de acuerdo con la invención, de los Ejemplos 1 y 4 corresponden a los de los ladrillos de sílice convencionales, siendo el cuerpo moldeado del Ejemplo 4 equiparable también en relación con las otras propiedades con un material de ladrillo de sílice convencional para el empleo en la estructura superior de hornos de fundición de vidrio. A partir de los ejemplos se reconoce sin más que mediante la incorporación de acuerdo con la invención del agente de alta emisión en la matriz del cuerpo moldeado se pueden mejorar de manera mensurable muy eficazmente las propiedades de radiación. Sorprendentemente, ya una cantidad de agente de alta emisión muy pequeña en la matriz determina una drástica mejora, tal como se puede observar por la comparación de los grados de emisión globales a 1600 °C de los Ejemplos 4 y 5.
- 20
- 25 Todos los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención, calcinados (Ejemplos 2, 3, 5 y 6) muestran un comportamiento de flujo a presión según la norma EN 993-9 extraordinario, correspondiente a ladrillos de sílice convencionales, caracterizados porque en el caso de una temperatura de ensayo de 1600 °C y una carga de 0,2 MPa, el flujo entre el tiempo de parada de 5 y 25 h asciende a menos de 0,2%.
- 30 Un cuerpo moldeado de acuerdo con la invención, producido de acuerdo con el Ejemplo 3, ha sido solicitado en un horno caldeado eléctricamente durante 100 h a una temperatura de 1600 °C. Las propiedades de radiación medidas en lo que sigue corresponden a las del cuerpo moldeado original. Además de ello, cuerpos moldeados de acuerdo con la invención, producidos de acuerdo con los Ejemplos 2 y 6, se han empleado bajo condiciones reales en la estructura superior de un horno de fundición de vidrio para vidrio de cal y sosa durante aproximadamente más de un mes. Las propiedades de radiación medidas a continuación de la superficie de los cuerpos moldeados, que se habían expuesto a la atmósfera caliente del horno, corresponden asimismo a los del material original no utilizado.
- 35 De los ejemplos de realización se reconoce sin más que la invención crea con medios sencillos una mejora que no es habitual y que no era previsible de modo alguno.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de un material refractario para empleo en la estructura superior de hornos de fundición de vidrio, que como componentes principales contiene SiO₂, SiC, así como un aglutinante o mezcla de aglutinantes, y el material presenta un contenido en los siguientes componentes: carburo de silicio de 0,2% en peso a 20% en peso; óxido de silicio de al menos 78% en peso hasta como máximo 6% en peso y otros compuestos, ascendiendo la suma de los componentes a 100% en peso; caracterizado por que en la matriz del material refractario se incorpora una sustancia granular que en el intervalo espectral de 1 μm a 5 μm y a temperaturas por encima de 1000 °C, presenta una capacidad de emisión espectral que es mayor que la capacidad de emisión espectral de la matriz del material refractario.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la sustancia granular tiene contenido en carburo de silicio y se mezcla con al menos una materia prima de SiO₂ granular y un aglutinante o mezcla de aglutinantes para formar una masa prensable, se conforma para formar ladrillos, los ladrillos se secan y, a continuación, se calcinan.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que como sustancia con contenido en carburo de silicio se aporta por mezcladura SiC en un tamaño de granos < 1,5 mm, preferiblemente < 1 mm, ascendiendo el contenido en carburo de silicio en el material a 0,2% en peso hasta 20% en peso, preferiblemente a 0,3% en peso hasta 15% en peso, y como aglutinantes o mezcla de aglutinantes se aportan por mezcladura lignosulfonatos, dextrina, hidrato de óxido de calcio, fosfatos o bien agentes que actúan de forma equivalente, en una proporción en la composición de como máximo 6% en peso.
- 20 4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 3, caracterizado por que la sustancia con contenido en carburo de silicio presenta una capa de SiO₂.
- 5 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4 arriba mencionadas, caracterizado por que como sustancia con contenido en carburo de silicio se emplea material de reciclaje, preferiblemente coadyuvantes de la combustión.
- 25 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que como materia prima de SiO₂ se utiliza SiO₂ amorfo cristalino, o una mezcla a base de ambos, con un contenido en SiO₂ de al menos 96% en peso en una granulación de 0 – 6 mm, preferiblemente 0 – 4 mm, en una cantidad de al menos 78% en peso.
- 30 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por que los ladrillos se calcinan por encima de 1200 °C, preferiblemente entre 1300 °C y 1550°C.
8. Procedimiento para aumentar el grado de emisión espectral de materiales refractarios, conformados y calcinados, caracterizado por que en la matriz del material refractario se embute una sustancia que en el intervalo de temperaturas por encima de 1000 °C presenta un grado de emisión global que es al menos 15% mayor que el grado de emisión de la matriz del material refractario.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que en el caso del material refractario se trata de ladrillos de sílice para el empleo en la estructura superior y las paredes laterales de hornos de fundición de vidrio.
- 40 10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado por que el material refractario presenta un contenido en dióxido de silicio de al menos 78% en peso y en la matriz del material refractario se distribuye una sustancia con contenido en carburo de silicio, ascendiendo el contenido en carburo de silicio en el material a 0,2% en peso hasta 20% en peso, preferiblemente a 0,3% en peso hasta 15% en peso, y presenta como máximo 6% en peso de otros compuestos, ascendiendo la suma a 100% en peso.
- 45 11. Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que la matriz presenta un contenido en SiO₂ de al menos 90% en peso, preferiblemente de al menos 94% en peso.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado por que la sustancia con contenido en carburo de silicio se mezcla con al menos una materia prima de SiO₂ granular y un aglutinante o mezcla de aglutinantes, tales como lignosulfonatos, dextrina, hidrato de óxido de calcio, fosfatos o agentes de acción equivalente bajo la adición de agua para formar una masa prensable, se conforma en ladrillos, los ladrillos se secan y a continuación se calcinan por encima de 1200 °C.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que los ladrillos se calcinan entre 1300 °C y 1550 °C.

ES 2 699 875 T3

14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que como sustancia con contenido en carburo de silicio se emplea SiC.
15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que como sustancia con contenido en carburo de silicio se emplea SiC (carburo de silicio) que presenta una capa superficial de SiO₂.
- 5 16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 15, caracterizado por que como sustancia con contenido en carburo de silicio se emplea un material de reciclaje, preferiblemente de coadyuvantes de la combustión.
17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado por que como materia prima de SiO₂ se aporta por mezcladura SiO₂ amorfo cristalino o una mezcla de ambos en una cantidad de al menos 78% en peso.
- 10

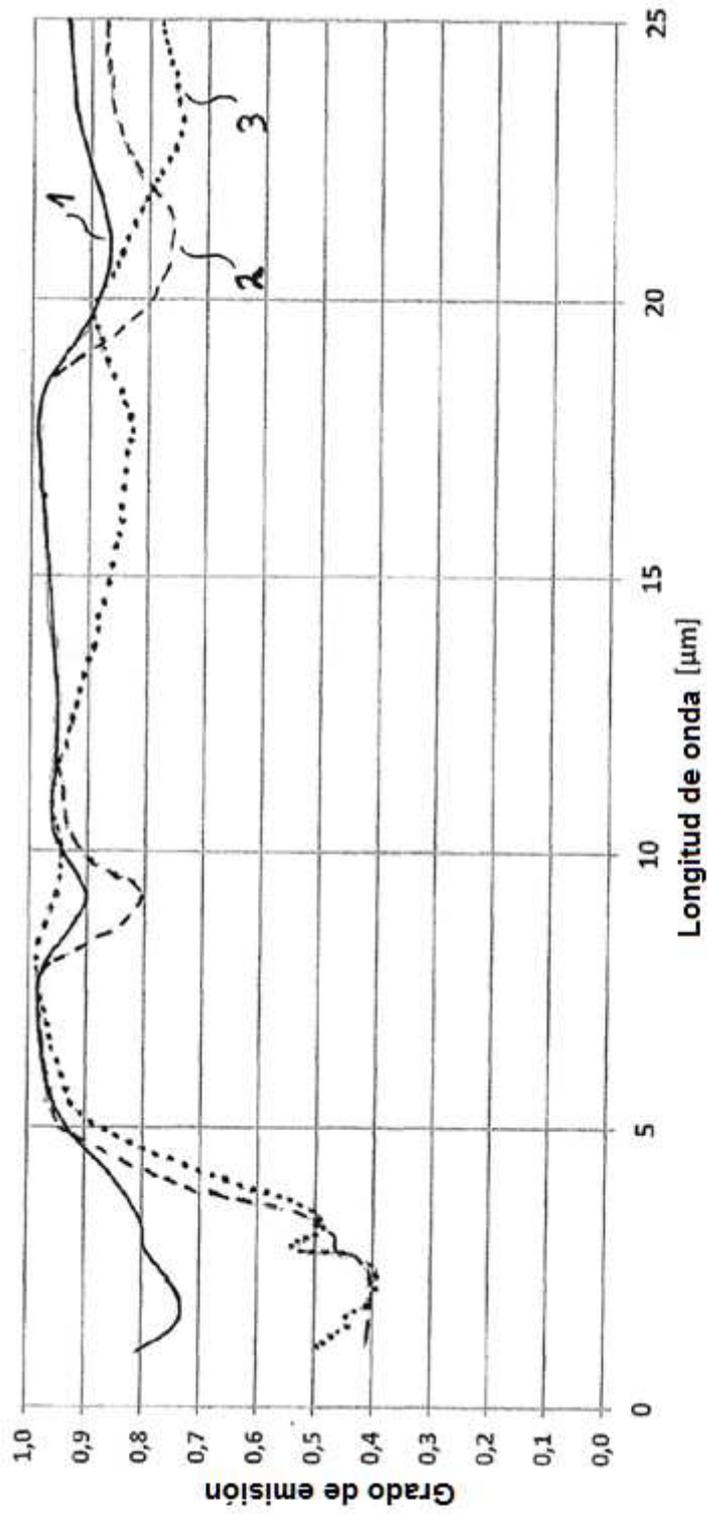


Fig. 1

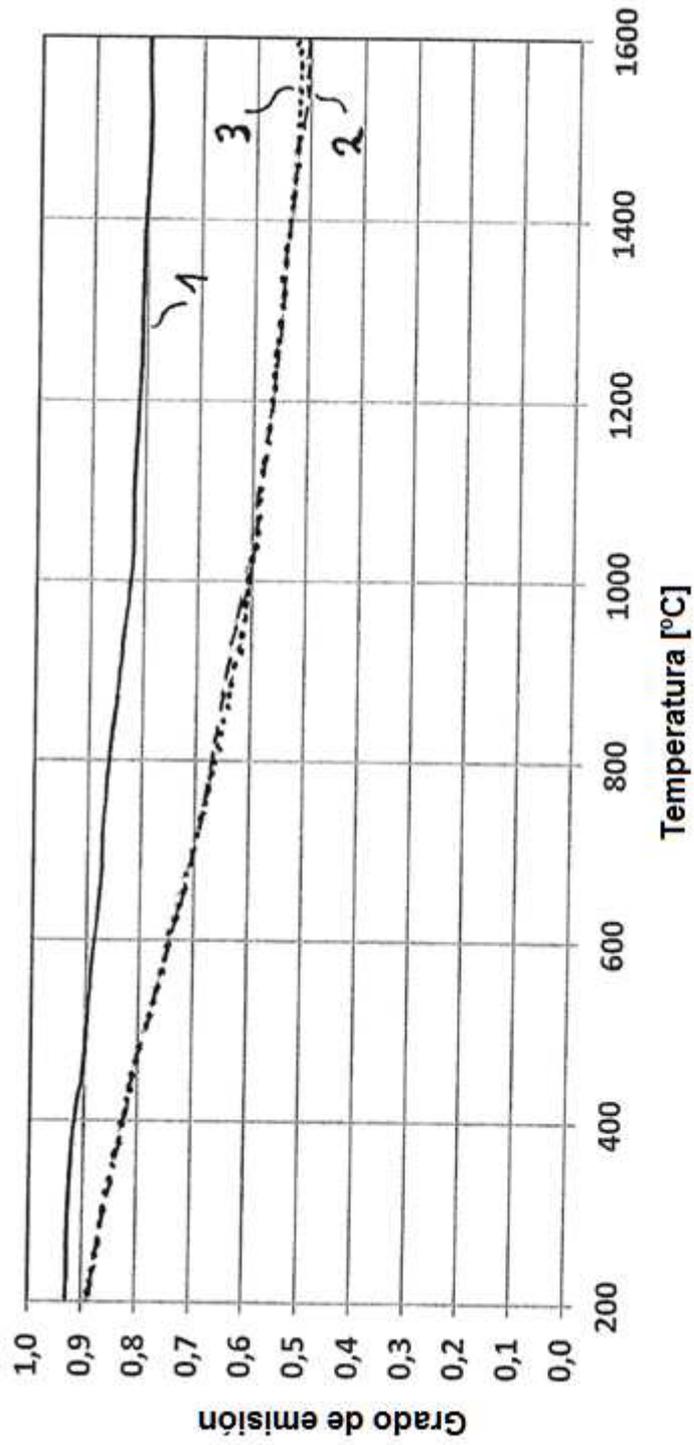


Fig. 2