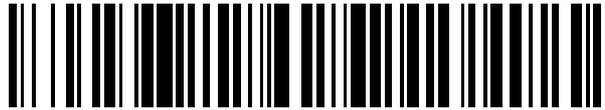


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 273**

51 Int. Cl.:

C04B 35/14 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

F27D 1/16 (2006.01)

C04B 35/65 (2006.01)

C01B 33/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2014 PCT/EP2014/077135**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091129**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2014 E 14812439 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3083523**

54 Título: **Composición silícea y procedimiento de obtención**

30 Prioridad:

19.12.2013 LU 92339

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

10.11.2020

73 Titular/es:

FIB-SERVICES INTELLECTUAL S.A. (100.0%)

Rue de l'Industrie 20

8399 Windhof, LU

72 Inventor/es:

DI LORETO, OSVALDO y

TIRLOCQ, JACQUES

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 792 273 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

Composición sílicea y procedimiento de obtención

La presente invención se refiere a una composición pulverulenta a base de sílice para soldadura cerámica, en particular por proyección, y a su procedimiento de obtención.

5 Dichas composiciones son conocidas a partir del estado de la técnica, véase, por ejemplo, la Patente Internacional WO92/19566 o incluso la Patente Británica GB2170191 o la Patente Estadounidense US2599236.

10 Actualmente, dichas composiciones pulverulentas a base de sílice para proyección de tipo soldadura cerámica se preparan más bien a partir de granos refractarios de sílice transformada (cristobalita o tridimita), partículas combustibles (Si, Al) y elementos de adición. Los granos refractarios de sílice transformada de una granulometría definida se obtienen a partir de tratamiento por molienda o cribado de piezas refractarias como, por ejemplo, ladrillos, lo más a menudo procedentes de desvalorización del productor de materiales refractarios.

15 Lamentablemente, dicho tratamiento conlleva la formación de partículas finas en gran proporción, que deben desecharse y que se desechan, lo que conduce a un rendimiento global del orden del 50% al 60% para el rango granulométrico deseado. Los finos deben tratarse a continuación, lo que representa un coste importante (vertido, aglomeración).

Además, la disponibilidad de dicha materia depende, por supuesto, de las existencias que haya o de la fracción desvalorizada en la producción normal de piezas refractarias de sílice.

20 Finalmente, la composición pulverulenta obtenida después de la molienda y el corte granulométrico de estas piezas refractarias, en particular desvalorizadas es una función de la composición de estas piezas refractarias. Típicamente, las piezas refractarias obtenidas a partir de SiO₂ se someten a cocción con el fin de transformar mayoritariamente la variedad de sílice cuarzo en una sílice compuesta por cristobalita, tridimita y cuarzo residual. En el ámbito de las piezas refractarias, este contenido residual de cuarzo tiene importancia minera, puesto que el cuarzo de la sílice de las piezas refractarias continúa su transformación en cristobalita con el tiempo, *in situ*, después de haberlas dispuesto. Por ejemplo, cuando dichas piezas refractarias se utilizan para pared de horno, durante el funcionamiento del horno, se termina la cocción de la sílice hasta que se obtiene aproximadamente el 100% de sílice transformada en forma de cristobalita o de tridimita, dependiendo su relación de la temperatura de servicio.

30 Durante la reparación de paredes refractarias de sílice por proyección de una mezcla pulverulenta, la utilización de una composición de contenido variable de cristobalita o tridimita sigue siendo más problemático puesto que no permite, por una parte, una reproducibilidad de las características de la soldadura y, por otra parte, la utilización para todas las posibles aplicaciones, como por ejemplo en el caso de los objetos de vidrio. La invención tiene por objeto paliar los inconvenientes del estado de la técnica procurando un procedimiento que permita reducir de manera considerable la tasa de finos producidos y terminar con la dependencia con respecto a la fracción de piezas refractarias desvalorizadas procurando una gran gama de aplicaciones así como la estabilidad de las características de la soldadura cerámica.

35 Para resolver este problema, se prevé según la invención una composición, como se indica al principio, que comprende:

- a) del 10% al 90% en peso con respecto al peso total de la composición de una fase de partículas síliceas que comprenden un contenido de cristobalita de al menos el 80% en peso y un contenido de tridimita residual de a lo sumo el 20% en peso, preferiblemente de a lo sumo el 17% en peso, con respecto al peso total de la fase de partículas síliceas y
- 40 b) del 90% al 10% en peso respecto al peso total de dicha composición de aditivos convencionales formando una fase ligante que comprende al menos uno de los elementos o compuestos siguientes: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, los óxidos Al₂O₃, SiO₂, MgO, CaO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, ZrO₂, BaO, SrO, los peróxidos CaO₂, MgO₂, BaO₂, SrO₂,

presentando dichas partículas síliceas un tamaño medio de partícula obtenido por tamizado d₅₀ comprendido entre 350 µm y 800 µm, preferiblemente entre 400 µm y 500 µm.

45 La notación d_x representa el diámetro de partícula medio por tamizado, expresado en micrómetros, con respecto al cual el X% de las partículas o de los granos medidos es más pequeño.

50 Como se puede constatar, la composición según la presente invención presenta antes de la proyección un contenido de cristobalita ya elevado así como una granulometría adecuada para unas condiciones de proyección buenas. Por consiguiente, cuando se reparan las fisuras con ayuda de dicha composición, la conversión de tridimita residual tiene lugar *in situ* y la soldadura alcanza rápidamente una conversión casi total en cristobalita.

Ventajosamente, en la composición según la presente invención, dichas partículas síliceas presentan un d_{3 máx.} de 1100 µm, preferiblemente de 1000 µm.

La notación d_{x máx.} representa un diámetro de partícula máximo obtenido por tamizado, expresado en micrómetros,

con respecto al cual el X% de las partículas o los granos medidos es más grueso.

5 En una forma de realización particular, en la composición según la presente invención, dichas partículas silíceas presentan un $d_{3 \text{ min.}}$ de 150 μm , preferiblemente de 200 μm , lo que conduce a una composición con un contenido de partículas finas muy limitado, sin que se deba desechar sin embargo una fracción fina importante, lo que disminuye de manera significativa el impacto medioambiental y el coste de tratamiento de estos finos.

La notación $d_{x \text{ min.}}$ representa un diámetro de partícula mínimo obtenido por tamizado, expresado en micrómetros, con respecto al cual el X% de las partículas o de los granos medidos es más pequeño.

10 Preferiblemente, en la composición según la presente invención, dichas partículas silíceas presentan un contenido de SiO_2 mayor o igual que el 97%, preferiblemente mayor o igual que el 98%, más preferiblemente mayor igual que el 99% en peso, con respecto al peso total de partículas silíceas.

Así, la pureza de dichas partículas silíceas es muy elevada, mejorándose la calidad del material refractario obtenido, en particular, por soldadura cerámica.

Ventajosamente, según la presente invención, la composición comprende del 20% al 85% en peso de fase de partículas silíceas y del 80% al 15% en peso de fase ligante, con respecto al peso total de la composición.

15 Preferiblemente, la composición según la presente invención comprende del 50% al 85% en peso de fase de partículas silíceas y del 50% al 15% en peso de fase ligante, con respecto al peso total de la composición.

20 En un modo de realización preferido de la composición según la invención, dicha fase ligante comprende al menos uno de los elementos o compuestos elegidos del grupo constituido por: CaO , MgO , $x\text{CaO}\cdot y\text{MgO}$ donde x e y representan fracciones másicas donde $x + y \leq 100$, y comprende al menos MgO , eventualmente a partir del óxido mixto $x\text{CaO}\cdot y\text{MgO}$ donde x e y representan fracciones másicas donde $x + y \leq 100$.

Otras formas de realización de la composición según la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de una composición pulverulenta a base de sílice para soldadura cerámica, en particular por proyección.

Se conocen igualmente procedimientos de fabricación de cristobalita por tratamiento térmico de cuarzo.

25 Por ejemplo, el procedimiento según la Patente Francesa FR1008888 o la Patente Británica GB686876 consiste en fundir (a 1700 °C) arena silícea muy pura (99,8% en peso de sílice), en presencia de una cantidad catalítica de un óxido de metal alcalino o alcalinotérreo. En la Patente Francesa FR1008888 se subraya, por otra parte, que esta cantidad depende del óxido, pero debe ser bastante importante para que la masa de arena fundida cristalice en forma de cristobalita durante el enfriamiento. Este óxido desempeña la función de catalizador de desvitrificación.

30 Los procedimientos descritos en estos dos documentos permiten evitar la molienda y, por tanto, la clasificación de la materia prima y del producto refractario obtenido. De hecho, la masa de producto refractario obtenida es friable, se comprime fácilmente y se transforma en polvo fino, que es necesario tamizar a continuación para retener el rango granulométrico deseado, lo que tiene por resultado un rendimiento aleatorio.

35 En la Patente Francesa FR1005233 se hace referencia a una versión mejorada del procedimiento en la Patente Francesa FR1008888 en la que se tamiza previamente sílice cuarzosa con un grosor tan pequeño como sea posible (tamiz de malla 100 = < 150 μm) y a continuación se rocía una disolución de carbonato de sodio o de sales alcalinas o alcalinotérreas en concentración catalítica (1% en peso).

Lamentablemente, en dicho procedimiento se recurre de nuevo a la utilización de catalizadores y no es aplicable más que a partículas de cuarzo de pequeño tamaño.

40 En la Patente Británica GB485871 se hace referencia a una composición refractaria y se centra en la eliminación o la minimización del cambio de volumen de la materia inherente al procedimiento de transformación del cuarzo en variedades transformadas para material refractario, permitiendo así trabajar a temperatura más baja.

45 Lamentablemente, en este documento se recurre de nuevo al empleo de agentes de crecimiento granular constituidos por sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular de halogenuro de estos metales para transformar previamente la materia prima cuarzosa en tridimita o cristobalita. A esta, a continuación, se le adiciona un agente ligante para moldear y cocer los productos refractarios en las mejores condiciones.

En las Patentes Europeas EP283933 y EP 451818 se hace referencia a un procedimiento de fabricación de sílice aglomerada de tipo cristobalita. Según la Patente Europea EP283933, el procedimiento comprende:

50 1) una etapa de adición de al menos un compuesto de metal alcalino (de 5 ppm a 500 ppm) a sílice amorfa, muy fino (tamaño micrónico, superficie BET = 50 m^2/g);

2) un tratamiento a una temperatura comprendida entre 1000 °C y 1300 °C, preferiblemente entre 1200 °C y 1300 °C, para transformar al menos parcialmente la sílice en cristobalita y

3) una etapa de eliminación del metal alcalino por calentamiento del material a temperaturas mayores que 1300 °C para formar una masa refractaria aglomerada comprendiendo cristobalita, fácilmente fraccionable en polvo.

5 Según la Patente Europea EP451818, el procedimiento, alternativo a lo que se describe en la Patente Europea EP283933, es un procedimiento en el que la sílice amorfa se transforma en cristobalita sin la utilización de metales alcalinos, sino más bien en presencia de cristobalita (de al menos el 5% en peso) a una temperatura comprendida entre 1400 °C y 1700 °C, elaborándose esta cristobalita en una primera etapa por el procedimiento descrito en la Patente Europea EP283933.

10 El procedimiento según la presente invención se caracteriza por que comprende las etapas de:

a) preparación de una fase de partículas silíceas que comprenden un contenido de cristobalita de al menos el 80% en peso y un contenido de tridimita residual de a lo sumo el 20% en peso, en particular de a lo sumo el 17% en peso, con respecto al peso total de la fase de partículas silíceas y de

15 h) mezcla de dicha fase de partículas silíceas con uno o varios aditivos convencionales formando una fase ligante para soldadura cerámica, comprendiendo dicha fase ligante al menos uno de los elementos o compuestos siguientes: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, los óxidos Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO , SrO , los peróxidos CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 ,

20 comprendiendo dicha etapa de preparación de dicha fase de partículas silíceas llevar partículas de arena de cuarzo de la cantera que presenten un tamaño medio de partícula obtenido por tamizado, d_{50} , comprendido entre 350 μm y 800 μm , preferiblemente entre 400 μm y 500 μm , en un horno rotativo que alcance una temperatura comprendida entre 1400 °C y 1500 °C en una zona llamada la más caliente y una cocción durante un periodo de tiempo predeterminado con obtención de dicha fase de partículas silíceas.

25 En el procedimiento según la presente invención, las partículas de arena de cuarzo se seleccionan por su gran pureza y su granulometría particular, que permite obtener la fase de partículas silíceas de la granulometría final deseada, sin tener que pasar necesariamente por etapas de molienda y corte granulométrico que presenten un impacto medioambiental bastante importante, ya sea por la energía de molienda necesaria o por la generación de partículas finas para eliminar.

30 Además, parecen de manera relativamente sorprendente que las partículas de arena de cuarzo de la cantera seleccionadas conservan su granulometría después de la cocción, sin dar lugar a partículas finas que se tengan que tratar con posterioridad y puedan utilizarse, como en la mezcla pulverulenta para aplicaciones posteriores, en particular de soldadura cerámica. Además, el rendimiento de la conversión en cristobalita mejora, también por la elección particular de la calidad y de la granulometría de las partículas de arena de cuarzo de la cantera.

35 Como consecuencia, el procedimiento según la presente invención presenta múltiples ventajas: por una parte, permite terminar con la dependencia frente al aprovisionamiento de la fracción desvalorizada de piezas refractarias y mantener la calidad de las partículas silíceas, después de la elección del yacimiento de arena de cuarzo de la cantera y, por otra parte, permite obtener un rendimiento muy elevado de la transformación del cuarzo en cristobalita, conservando la granulometría deseada y sin que conlleve pérdidas muy considerables de materia. Asegura, además, una gran reproducibilidad de las características de la arena transformada y sobre todo de la mezcla para soldadura cerámica. Finalmente, se mejoran las realizaciones y la fiabilidad del material obtenido por soldadura cerámica. En efecto, durante la proyección por soldadura cerámica, es importante controlar la distribución granulométrica de la mezcla pulverulenta, puesto que influye en el caudal másico de dicha mezcla proyectado hacia la pared refractaria que hay que reparar.

45 Esto tiene una gran importancia para garantizar una energía cinética reproducible a las partículas que impacten en la pared refractaria. Esta energía cinética de las partículas puede estar caracterizada, por ejemplo, y ajustarse por medidas acústicas realizadas durante el transporte de la mezcla gaseosa propulsora - composición pulverulenta para soldadura cerámica para evitar problemas de segregación de dicha composición pulverulenta durante su transporte neumático (tubo + lanza de proyección) y sobre todo durante el trayecto hacia la pared refractaria que hay que reparar. Una caracterización óptica a la salida de la lanza por una cámara a gran velocidad de obturación es un medio complementario.

50 Ventajosamente, dichas partículas de arena de cuarzo de la cantera presentan un $d_{5 \text{ min}}$ de 150 μm , preferiblemente de 200 μm , permitiendo desde la partida, por la elección de la fracción granulométrica de las partículas de arena de cuarzo de la cantera, limitar las tasas de finos que entran en el procedimiento.

55 Preferiblemente, dichas partículas de arena de cuarzo de la cantera presentan antes de la cocción, un contenido de SiO_2 mayor o igual que el 97%, preferiblemente mayor o igual que el 98%, más preferiblemente mayor o igual que el 99% en peso, con respecto al peso total de partículas de arena de cuarzo de la cantera, eligiéndose las partículas de arena de cuarzo de la cantera además por su gran pureza.

Ventajosamente, en el procedimiento según la presente invención, la zona llamada la más caliente presenta una temperatura mayor o igual que 1430 °C, más preferiblemente mayor o igual que 1450 °C. Esto permite favorecer la fase cristobalita, que es estable a partir de 1450 °C en detrimento de la tridimita.

5 Ventajosamente, dichas partículas silíceas presentan un $d_{3 \text{ máx.}}$ de 1100 μm , preferiblemente de 1000 μm . En efecto, después de la cocción, no se observa ni sinterización ni aglomeración. Las partículas presentan la granulometría generalmente deseada para la proyección, a saber, la cuasi ausencia de partículas que presenten un tamaño de partícula mayor que 1000 μm .

10 De manera también ventajosa, dichas partículas silíceas presentan un $d_{3 \text{ mín.}}$ de 150 μm , preferiblemente de 200 μm . Las partículas silíceas (después de cocción) no contienen típicamente partículas finas, o contienen pocas, para eliminar posteriormente.

En una forma de realización preferida, dichas partículas silíceas presentan un contenido de SiO_2 mayor o igual que el 97%, preferiblemente mayor o igual que el 98%, más preferiblemente mayor o igual que el 99% en peso, respecto al peso total de partículas silíceas, lo que representa una pureza muy elevada que permite una gran variedad de aplicaciones.

15 En un modo de realización particularmente preferido, dicha fase de partículas silíceas comprende al menos el 80% en peso de cristobalita y a lo sumo el 15% en peso de tridimita, con respecto al peso total de la composición de la fase silícea. En estas partículas silíceas, el contenido de cristobalita también es ventajosamente mayor que el 96%, preferiblemente mayor que el 97%, más preferiblemente mayor que el 98% y de manera incluso más ventajosa, mayor o igual que el 99% en peso, con respecto al peso total de partículas silíceas.

20 Ventajosamente, en el procedimiento según la presente invención, durante dicha etapa de mezcla, del 20% al 85% en peso de fase de partículas silíceas y del 80% al 15% en peso de fase ligante, con respecto al peso total de la composición, se llevan a un tanque de mezcla.

25 Preferiblemente, en el procedimiento según la invención, durante dicha etapa de mezcla, del 50% al 85% en peso de fase de partículas silíceas y del 50% al 15% en peso de fase ligante, con respecto al peso total de la composición, se llevan a un tanque de mezcla.

En otra forma de realización preferida del procedimiento según la presente invención, dicha fase ligante comprende al menos uno de los elementos o compuestos elegidos del grupo constituido por: CaO , MgO , $x\text{CaO}\cdot y\text{MgO}$ donde x e y representan las fracciones másicas donde $x + y \leq 100$, y comprende preferiblemente al menos MgO , eventualmente a partir del óxido mixto $x\text{CaO}\cdot y\text{MgO}$ donde x e y representan fracciones másicas donde $x + y \leq 100$.

30 Otras formas de realización del procedimiento según la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

Otras características y otros detalles y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción, no siendo limitante y haciendo referencia a los ejemplos.

Ejemplo 1

35 Una arena de cuarzo de cantera se selecciona por su pureza química ($\text{SiO}_2 > 99\%$) y su granulometría conveniente para su aplicación en una mezcla para soldadura cerámica ($> 1000 \mu\text{m} < 5\%$; d_{50} entre 400 μm y 600 μm y $< 200 \mu\text{m} < 5\%$).

Se introduce en alimentación continua en un horno rotativo industrial que alcanza 1500 °C en la zona más caliente donde se mantiene de 2 a 3 horas. Después de enfriamiento, se analiza sobre un plan mineralógico (difracción RX) y granulométrico (por tamizado).

Resultados (sobre muestra media resultante de varias extracciones)

40 Mineralogía: cristobalita = 89%; tridimita = 10%; cuarzo residual = 1%; granulometría: $> 1000 \mu\text{m} = 1\%-2\%$; $d_{50} = 400 \mu\text{m}$ -500 μm ; $< 200 \mu\text{m} = 1\%-3\%$

La transformación del cuarzo es pues total (Q residual = 1%), conduce a un producto constituido en gran parte por cristobalita con un contenido menor de tridimita (10%); su granulometría después de la transformación es prácticamente semejante a la del tratamiento térmico anterior, sin generación significativa de finos para desechar.

45 Después de la adición a esta sílice transformada por el procedimiento de los otros ingredientes que completan la mezcla para soldadura cerámica (el 15% de silicio metal en polvo + 3% de cal viva), se realiza un análisis de soldadura cerámica en horno piloto; la masa cerámica obtenida se caracteriza por: densidad aparente = 2,2 g/cm³; porosidad abierta = 6% en vol.; resistencia mecánica en la compresión (compresión de un cilindro) = 80 MPa. Estas características son superiores a las de un ladrillo de sílice convencional (porosidad = 18%-22% en vol.; R. compresión = 30 MPa-40 MPa).

50 Además, de manera inesperada, la masa así obtenida por soldadura cerámica presenta una dilatación térmica netamente menos elevada ($\Delta L/L = 0,6\%$ lineal a 1000 °C) con respecto a la de un ladrillo de sílice clásica ($\Delta L/L = 1,2\%$

lineal a 1000 °C). En efecto, el análisis mineralógico revela una fuerte proporción de sílice vítrea (fracción amorfa = 60%) y un contenido disminuido de cristobalita (cristobalita = 15%).

Este descenso del coeficiente de dilatación térmica confiere a esta masa cerámica mejor resistencia térmica, útil por ejemplo en una zona próxima a la puerta de una cámara de horno de coque.

- 5 Una etapa de recocción a temperatura elevada (5 días a 1200 °C) ha permitido una recristalización de esta fracción amorfa en cristobalita, lo que refuerza la resistencia a alta temperatura y es favorable a una duración prolongada de la vida útil. En efecto, bajo el efecto de esta recocción, los valores medidos por hundimiento bajo carga (*refractoriness-under-load*) pasan de T_{0,5} = 1490 °C a T_{0,5} = 1530 °C.

Ejemplo 2

- 10 El efecto de una disminución del contenido de cristobalita procedente del procedimiento se ilustra realizando la mezcla siguiente: 3/4 de sílice transformada en cristobalita procedente del procedimiento y 1/4 de sílice transformada procedente de ladrillos molidos de nuevo, siendo los otros ingredientes (Si + CaO) tal como en el ejemplo 1.

- 15 La masa cerámica obtenida por soldadura cerámica presenta una dilatación térmica más elevada ($\Delta L/L = 1,0\%$ lineal a 1000 °C) próxima a la de un ladrillo de sílice clásica ($\Delta L/L = 1,2\%$ lineal a 1000 °C). Eso es debido a que el contenido de fracción amorfa no alcanzó más que el 30% en lugar del 60% (ejemplo 1), subiendo de nuevo el contenido de cristobalita del 15% al 45%.

Como en el ejemplo 1, la etapa de recocción (5 días a 1200 °C) ha permitido una recristalización completa (fracción amorfa nula y el contenido de cristobalita vuelve a subir al 65%), lo que refuerza la resistencia a alta temperatura.

Ejemplo 3

- 20 A partir de la misma preparación de sílice transformada térmicamente en cristobalita, se ha realizado una mezcla para soldadura cerámica, en la que se ha sustituido la cal viva, CaO, por magnesia, MgO. La masa cerámica así obtenida para soldadura cerámica se caracteriza por: su dilatación térmica se hace extremadamente débil ($\Delta L/L = 0,05\%$ lineal a 1000 °C) gracias a un aumento en su contenido de fracción amorfa (70%), revelado por análisis mineralógico.

Esta dilatación térmica casi nula confiere a la masa cerámica así obtenida una excelente resistencia térmica.

- 25 Como en los ejemplos 1 y 2, con una etapa de recocción de 5 días a 1200 °C se ha confirmado que esta fracción amorfa puede recristalizar en cristobalita, si la temperatura de servicio sobrepasa los 1100 °C, lo que es el caso en el centro de la cámara del horno de coque.

Ejemplo 4

- 30 Como en el ejemplo 2, la sílice transformada térmicamente por el procedimiento puede utilizarse igualmente mezclado con la sílice procedente de una operación clásica de molienda-tamizado de ladrillos refractarios de sílice (cristobalita + tridimita).

A este efecto, la mezcla para soldadura cerámica está constituida esta vez por 3/4 de sílice transformada procedente del procedimiento y 1/4 de sílice molida de nuevo, siendo los otros ingredientes (Si y MgO) como en el ejemplo 3.

La masa cerámica obtenida por soldadura cerámica presenta las características mencionadas en la tabla.

35

Tabla

Características	Después de proyección	Después de recocción (1200 °C/5j)
Densidad aparente (g/cm ³) (medida según la norma EN993-1)	2,17	2,22
Porosidad abierta (% en vol.) (medida según la norma EN993-1)	5	6
Resistencia a la compresión en frío (MPa) (medida según la norma EN993-5)	100	150
Resistencia a la abrasión (proyección de SiC según la norma ASTM C704) - Pérdida de volumen (cm ³)	-11	-9
Dilatación a 1000 °C $\Delta L/L$ (lin.%)	+0,2	+1,2
Hundimiento bajo carga T _{0,5} (°C) (medido según la norma ISO1893)	1450	1610
Mineralogía (fases principales)	-----	
Cristobalita	15	55
tridimita	5	15
fase amorfa	60	cero

Hay que destacar con respecto al ejemplo 2 (paso de CaO a MgO) el descenso de la dilatación térmica (del 1,0% al

0,2% lineal a 1000 °C), favorable para la resistencia térmica. Eso es debido al contenido elevado de fase amorfa (60%).

Gracias a la recristalización por recocción, se observa un refuerzo de las características térmicas y mecánicas, lo que debería traducirse en una prolongación de la duración de la vida útil, por ejemplo en horno de coque.

5 Se entiende que la presente invención no se limita de ninguna manera a las formas de realización descritas anteriormente y que pueden aportarse modificaciones sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Composición pulverulenta a base de sílice para soldadura cerámica, en particular por proyección, que comprende:
 - a) del 10% al 90% en peso con respecto al peso total de la composición de una fase de partículas silíceas que comprende un contenido de cristobalita de al menos el 80% en peso y un contenido de tridimita residual de a lo sumo el 20% en peso, preferiblemente de a lo sumo el 17% en peso, con respecto al peso total de la fase de partículas silíceas,
 - b) del 90% al 10% en peso con respecto al peso total de dicha composición de aditivos convencionales formando una fase ligante que comprende al menos uno de los elementos o compuestos siguientes: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, los óxidos Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, CaO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO, SrO, los peróxidos CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 y
2. Composición según la reivindicación 1, en la que dichas partículas silíceas presentan un $d_{3 \text{ máx.}}$ de 1100 μm , preferiblemente de 1000 μm , siendo $d_{3 \text{ máx.}}$ un diámetro de partícula máximo obtenido por tamizado con respecto al que el 3% de las partículas medidas son más gruesas.
3. Composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que dichas partículas silíceas presentan un $d_{3 \text{ mín.}}$ de 150 μm , preferiblemente de 200 μm , siendo $d_{3 \text{ mín.}}$ un diámetro de partículas mínimo obtenido por tamizado con respecto al cual el 3% de las partículas son más pequeñas.
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dichas partículas silíceas presentan un contenido de SiO_2 mayor igual que el 97%, preferiblemente mayor o igual que el 98%, más preferiblemente mayor o igual que el 99% en peso, con respecto al peso total de partículas silíceas.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende del 20% al 85% en peso de fase de partículas silíceas y del 80% al 15% en peso de fase ligante, con respecto al peso total de la composición.
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende del 50% al 85% en peso de fase de partículas silíceas y del 50% al 15% en peso de fase ligante, con respecto al peso total de la composición.
7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicha fase ligante comprende al menos uno de los elementos o compuestos elegidos del grupo constituido por: CaO, MgO, $xCaO.yMgO$ donde x e y representan fracciones másicas donde $x + y \leq 100$.
8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicha fase ligante comprende al menos MgO, eventualmente a partir del óxido mixto $xCaO.yMgO$ donde x e y representan fracciones másicas donde $x + y \leq 100$.
9. Procedimiento de preparación de una composición pulverulenta a base de sílice para soldadura cerámica, en particular por proyección, comprendiendo las etapas de:
 - a) preparación de una fase de partículas silíceas que comprende un contenido de cristobalita de al menos el 80% en peso y un contenido de tridimita residual de a lo sumo el 20% en peso, en particular de a lo sumo el 17% en peso, con respecto al peso total de la fase de partículas silíceas y de
 - b) mezcla de dicha fase de partículas silíceas con uno o varios aditivos convencionales formando una fase ligante en soldadura cerámica, comprendiendo dicha fase ligante al menos uno de los elementos o compuestos siguientes: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, los óxidos Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, CaO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO, SrO, los peróxidos CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 ,
- comprendiendo dicha etapa de preparación de dicha fase de partículas silíceas llevar partículas de arena de cuarzo de la cantera presentando un tamaño medio de partículas obtenido por tamizado d_{50} comprendido entre 350 μm y 800 μm , preferiblemente entre 400 μm y 500 μm , a un horno rotativo que alcanza de 1400 °C a 1500 °C en una zona llamada la más caliente y una cocción durante un periodo de tiempo predeterminado con obtención de dicha fase de partículas silíceas.
10. Procedimiento de preparación según la reivindicación 9, en el que dichas partículas de arena de cuarzo de la cantera presentan un $d_{5 \text{ máx.}}$ de 1100 μm , preferiblemente de 1000 μm , siendo $d_{5 \text{ máx.}}$ un diámetro de partículas máximo obtenido por tamizado con respecto al cual el 5% de las partículas medidas son más gruesas.
11. Procedimiento de preparación según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el que dichas partículas de arena de cuarzo de la cantera presentan un $d_{5 \text{ mín.}}$ de 150 μm , preferiblemente de 200 μm , siendo $d_{5 \text{ mín.}}$ un diámetro de partículas mínimo obtenido por tamizado con respecto al cual el 5% de las partículas medidas son más pequeñas.
12. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que dichas partículas de arena de cuarzo de la cantera presentan antes de la cocción, un contenido de SiO_2 mayor o igual que el 97%,

preferiblemente mayor o igual que el 98%, más preferiblemente mayor o igual que el 99% en peso, con respecto al peso total de partículas de arena de cuarzo de la cantera.

13. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la zona llamada la más caliente presenta una temperatura mayor o igual que 1430 °C, más preferiblemente mayor o igual que 1450 °C.
- 5 14. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que dichas partículas silíceas presentan un $d_{3\text{máx}}$ de 1100 μm , preferiblemente de 1000 μm , siendo $d_{3\text{máx}}$ un diámetro de partículas obtenido por tamizado con respecto al cual el 3% de las partículas medidas son más gruesas.
- 10 15. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en el que dichas partículas silíceas presentan un $d_{3\text{mín}}$ de 150 μm , preferiblemente de 200 μm , siendo $d_{3\text{mín}}$ un diámetro de partícula obtenido por tamizado con respecto al cual el 3% de las partículas medidas son más pequeñas.
16. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, en el que dichas partículas silíceas presentan un contenido de SiO_2 mayor o igual que el 97%, preferiblemente mayor o igual que el 98%, más preferiblemente mayor o igual que el 99% en peso, con respecto al peso total de partículas silíceas.
- 15 17. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, en el que dicha fase de partículas silíceas comprende al menos el 80% en peso de cristobalita y a lo sumo el 15% en peso de tridimita, con respecto al peso total de la fase de partículas silíceas.
18. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, en el que durante dicha etapa de mezcla, del 20% al 85% en peso de fase de partículas silíceas y del 80% al 15% en peso de fase ligante, con respecto al peso total de la composición, se llevan a un tanque de mezcla.
- 20 19. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 18, en el que durante dicha etapa de mezcla del 50% al 85% en peso de fase de partículas silíceas y del 50% al 15% en peso de fase ligante, con respecto al peso total de la composición, se llevan a un tanque de mezcla.
- 25 20. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 9 a 19, en el que dicha fase ligante comprende al menos uno de los elementos o compuestos elegidos del grupo constituido por: CaO , MgO , $x\text{CaO}\cdot y\text{MgO}$ donde x e y representan fracciones máxicas donde $x + y \leq 100$.
21. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 9 a 20, en el que dicha fase ligante comprende al menos MgO , eventualmente a partir del óxido mixto $x\text{CaO}\cdot y\text{MgO}$ donde x e y representan fracciones máxicas donde $x + y \leq 100$.