

317024

Patente de Invención

Ref: 3468.



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la fabricación de cuerpos refractarios que contengan nitruro de silicio"

Solicitante: The Carborundum Company, entidad norteamericana, residente en 1625 Buffalo Avenue, Niagara Falls, Estado de New York, EE.UU. de A.

El invento de esta Solicitud se refiere a cuerpos refractarios y se relaciona especialmente con los que contienen proporciones apreciables de nitruro y/o oxinitruro de silicio, y -

5. con nuevos procedimientos para la obtención de



dichos cuerpos.

317024

- Los nitruros y oxinitruros de silicio se han reconocido ya como materiales refractarios útiles tanto en su estado natural como empleados en forma de -
5. aglutinantes, bien solos o bien mezclados, para el - carburo de silicio en la formación de cuerpos refractarios.
- Constituye un objeto de este invento, el proporcionar un nuevo procedimiento para la fabricación
10. de cuerpos refractarios que contengan cantidades apreciables de nitruros y/o oxinitruros de silicio.
- Otro objeto de este invento es proporcionar un procedimiento de la índole descrita, que no sea -
15. taxativo con respecto a la atmósfera en la que los - cuerpos refractarios se someten a tratamiento térmico.
- Todavía otro objeto de este invento es proporcionar un procedimiento de la naturaleza mencionada, que no requiera el empleo de silicio elemental.
- Otro objeto de este invento es proporcionar
20. un procedimiento de la índole citada, en el que el - nitruro y/o el oxinitruro de silicio se forma a base de un material silícico distinto del silicio.
- Otro objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento de la naturaleza indicada,
25. en el que el nitruro y/o el oxinitruro de silicio se forma partiendo de carburo de silicio.
- Otro objeto de este invento es proporcionar un nuevo procedimiento para obtener cuerpos refractarios, en el que el nitruro y/o el oxinitruro de silicio
30. sirve como aglutinante para los gránulos de un -

317024 7



material refractario.

- Otro objeto de este invento es proporcionar un nuevo procedimiento para la fabricación de cuerpos refractarios, que contienen carburo de silicio granular en un aglutinante que contenga nitruro y/o oxinitruro de silicio.
- 5.

- Los objetos anteriores se consiguen, de acuerdo con este invento, substituyendo el silicio elemental o nativo previamente usado en la fabricación de cuerpos refractarios del tipo descrito, por una mezcla de un material silíceo reducible, tal como, por ejemplo, sílice o una arcilla y, como agente reductor, carburo de silicio finamente dividido.
- 10.
- En general, el proceso implica el tratamiento térmico, en presencia de nitrógeno, de cuerpos moldeados que contengan carburo de silicio finamente dividido y un material silíceo reducible. La sílice del material silíceo se reduce por el carburo de silicio finamente dividido, y la reacción del nitrógeno con el producto de reacción del carburo de silicio y el material silíceo, dá por resultado la formación de nitruro y/o oxinitruro de silicio. Cuando se utiliza un material silíceo tal como una arcilla en la aplicación del procedimiento, el producto final puede desde luego contener también nitruro de aluminio y otros compuestos metálicos derivados de la arcilla. Los productos resultantes del procedimiento - tanto si se arrastran con sílice o con arcilla, - constituyen artículos elevadamente refractarios con una excelente resistencia a la corrosión por las -
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

317024¹



sales metálicas fundidas.

- Este nuevo procedimiento a que este invento se refiere constituye un método comercial deseable - para la obtención de artículos refractarios y resistentes a la corrosión, constituidos esencialmente -
5. por nitruro y/o oxinitruro de silicio, con o sin gránulos de otro material refractario. Por el procedimiento de este invento, es innecesario el silicio - elemental, extremadamente costoso, y las propiedades
10. enérgicas de los artículos resultantes no quedan - afectadas por el silicio nativo no-reaccionado. La aplicación práctica del procedimiento de este invento, permite obtener artículos de resistencia excelente, que demuestran características de resistencia -
15. muy elevadas con respecto al calor, la corrosión y el desgaste.

- Como antes se indicó, las mezclas primitivas o de partida que se utilizan en la aplicación del - nuevo procedimiento de este invento, comprenden carburo
20. de silicio finamente dividido junto con sílice o una arcilla y, cuando se desee, pueden contener también partículas más bastas de carburo de silicio y/o gránulos de otros materiales refractarios. En algunos casos, pueden incluirse catalizadores de utilidad conocida en la formación de nitruro de silicio, por la
25. reacción del nitrógeno con silicio elemental. Si se desea puede añadirse carbono como substitutivo parcial del carburo de silicio, para la reducción del material silíceo. Debe observarse, sin embargo, que los catali
30. zadores, en algunos casos, pueden ser ineficaces o de



valor dudoso, y que los artículos obtenidos de mezclas que contengan carbón, pueden ser de resistencia inferior a los preparados partiendo de mezclas sin carbono.

- 5. Los ejemplos siguientes indican mezclas específicas y procedimientos empleados en la aplicación de este invento. En los ejemplos 1-4 inclusive, el objeto es obtener cuerpos que contengan nitruro y/o oxinitruro de silicio, en gran proporción.
- 10. EJEMPLO 1 - Se preparó una mezcla constituida por,

carburo de silicio (malla 200 y mas fina)	50 %
arcilla grasa de Tennessee nodular (malla 325 mas fina)	50 %

 que se amasó con agua suficiente para obtener una masa adecuada para el prensado. Con la mezcla se moldearon barras de 12,7 x 6,35 x 76,20 mm a una presión de unos 422 kg/cm² y se secaron a 125°C. antes de nitrurarse. La nitruración de las barras se llevó a cabo en un horno de mufla. La temperatura se elevó -
- 15. aproximadamente a 300°C por hora y se llegó a una temperatura máxima de unos 1.425°C, a la que se conservaron las barras durante unas 16 horas. Mientras las barras se sometieron al caldeo, se hizo pasar nitrógeno a través de la mufla, a una velocidad tal que -
- 20. se desalojaba el gas de la mufla alrededor de 50 veces por hora.
- 25.

Las barras preparadas como se ha descrito, -
 tenían una densidad de 2,02 g/cm³ y contenían esencialmente nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y
 30. nitruro de aluminio además del carburo de silicio. Es



te último se hallaba presente en proporciones bastante reducidas, como indicó el análisis del carbono. El contenido de nitrógeno, era de 29,1%.

- El módulo de rotura de barras preparadas como se ha descrito, se determinó a la temperatura ambiente con las barras planas y utilizándose un vano o luz de 6,35 cm, con carga en tres puntos. La cifra media fué de 576 kg/cm² aproximadamente. Otras barras preparadas como antes se ha descrito, al someterlas al ensayo normal de corrosión en el que se sumergen en criolita fundida a 1000°C. durante 2 horas, acusaron solamente una pérdida de volumen del 3%.
- 5.
 - 10.

EJEMPLO 2 - Se preparó una mezcla que contenía,

- 15. carburo de silicio (malla 200 y mas fina) 50 %
- caolin (malla 325 y mas fina) 50 %

- que se amasó con agua para formar una pasta que podía comprimirse en barras de 12,7 x 6,35 x 76,2 mm. Las barras se comprimieron, nitruraron y ensayaron del mismo modo antes descrito. Se comprobó que el módulo de rotura era inferior, alrededor de 323 kg/cm², que el de las barras del Ejemplo 1, con las barras que contenían menos oxinitruro de silicio y carburo de silicio, que también resultaron algo menos resistentes a la corrosión por la acción de la criolita fundida.
- 20.
 - 25.

EJEMPLO 3 - Se preparó una mezcla que contenía,

- 30. carburo de silicio (malla 200 y mas fina) 45 %
- arcilla grasa de Tennessee nodular (malla 225 y mas fina) 55 %

- que se amasó con agua y se moldeó en barras de 12,7 x



- 6,75 x 76,2 mm por el procedimiento antes descrito, -
 que después de nitrurarse, utilizando el procedimien-
 to del Ejemplo 1, contenían esencialmente nitruro de
 silicio, oxinitruro de silicio, nitruro de aluminio y
5. algo mas de carburo de silicio que las barras del -
 Ejemplo 1. Las barras eran mas resistentes que las -
 del Ejemplo 1 o del Ejemplo 2, y acusaban una resis-
 tencia algo superior a la corrosión en criolita fundi-
 da, que las barras del Ejemplo 2.
10. La conversión virtualmente completa del con-
 tenido de silicio de una mezcla, en nitruro de sili-
 cio, se indica en el Ejemplo 5.
- EJEMPLO 4 - Se preparó una mezcla constituida por,
- | | | |
|-----|---|------|
| 15. | carburo de silicio (malla 325 y mas fina) | 47 % |
| | arcilla grasa de Tennessee nodular (malla | |
| | 325 y mas fina) | 53 % |
- que se amasó con agua suficiente para moldear barras
 de 12,7 x 6,35 x 76,2 mm por el procedimiento antes
 descrito. Las barras húmedas se secaron a 125°C y se
20. nitruraron como se describe en el Ejemplo 1, a una -
 temperatura máxima de unos 1.425°C, durante unas 16
 horas. La nitruración se prosiguió luego en el mismo
 aparato, durante otras 16 horas, a una temperatura -
 de 1.450°C. aproximadamente.
25. Las barras nitruradas tenían una densidad -
 de 1,91 g/cm³ y contenían esencialmente nitruro de -
 silicio y nitruro de aluminio. El bajo contenido de
 carbono, 0,13%, y el elevado contenido de nitrógeno,
 34,9 %, indican que el carburo de silicio se había -
30. convertido prácticamente todo, en nitruro de silicio,



y que el silicio disponible en la arcilla, se había convertido también del mismo modo.

5. En los ensayos del módulo de rotura las barras nitruradas acusaron una resistencia de unos 359 kg/cm², y se comprobó que las barras tenían una pérdida de menos del 1% en volumen, cuando se sumergían durante 2 - horas en criolita a 100°C.

10. De los Ejemplos anteriores se desprenderá que los artículos nitrurados obtenidos de mezclas que contengan carburo de silicio y arcilla en proporciones - del orden del 50 %, son resistentes y presentan una - resistencia elevada a la criolita fundida. Los artícu- los están constituidos esencialmente por nitruro de silicio y nitruro de aluminio, y pueden contener pe- queñas proporciones de oxinitruro de silicio y carbu- ro de silicio residual, así como impurezas de las ma- terias primas. Cuando las mezclas de partida de las - 15. cargas contienen hasta 60%-65% de arcilla, la resis- tencia de los artículos nitrurados es bastante eleva- da, siendo de 815-935 kg/cm² el módulo medio de rotu- ra, determinado en barras de 12,7 x 6,35 x 76,2 mm. El exámen de difracción de rayos X de dichas barras, sin embargo, ha acusado la presencia de algo de mu- llita (3 Al₂O₃.2SiO₂) y una proporción relativamente 20. elevada de carburo de silicio. Esto puede deberse a una sinterización excesiva en el seno de las barras, impidiendo u obstaculizando de este modo el acceso del nitrógeno gaseoso al carburo de silicio. 25.

30. En oposición a los cuerpos esencialmente a - base de nitruro, obtenidos en los Ejemplos 1 a 4 in-



clusive, en los que el carburo de silicio puede considerarse una impureza, cuando se usan menores cantidades de arcilla como material silícico reducible, - los cuerpos obtenidos por nitruración, contienen nitruro de silicio y/o oxinitruro de silicio, junto con nitruro de aluminio, como aglutinante para la cantidad relativamente grande de carburo de silicio sin reaccionar. Los cuerpos últimamente mencionados se caracterizan por su buena resistencia y su excelente

5.

10.

te oposición a la corrosión por la criolita fundida, aunque su contenido de nitrógeno sea muy inferior al de los artículos de los ejemplos 1 a 4 inclusive. La producción de tales artículos se aclara en los Ejemplos 5-7 inclusive.

15.

EJEMPLO 5 - Una mezcla constituida por,

- carburo de silicio (pasa malla 10, no malla 70) 60 %
- carburo de silicio (malla 200 y mas fina) 25 %
- arcilla grasa de Tennessee, nodular (malla 325 y mas fina) 15 %

20.

se amasó con agua para obtener una masa adecuada para el prensado. Se moldearon barras de ensayo de 12,7 x 6,35 x 76,20 mm. de la pasta húmeda y se secaron - del mismo modo que se describe en el Ejemplo 1. Luego se nitruraron tal como se describe en dicho ejemplo, pero utilizando una temperatura máxima de 1.450°C, - durante 6 horas.

25.

30.

Las barras refractarias obtenidas contenían un exceso considerable de carburo de silicio, y tenían una densidad de 2,40 g/cm³. El aglutinante para



las partículas de carburo de silicio, contenía esencialmente nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y nitruro de aluminio. El contenido de nitrógeno era de 7,2%. el módulo medio de rotura de las barras era de unos 218 kg/cm² y no se descubrió corrosión de las barras por la criolita fundida a 100°C, actuando durante 2 horas.

5.

EJEMPLO 6 - Una mezcla constituida por,

- | | | |
|-----|---|------|
| 10. | carburo de silicio (pasa malla 10; no malla 70) | 65 % |
| | carburo de silicio (malla 200 y mas fina) | 25 % |
| | bentonita (malla 325 y mas fina) | 10 % |

se amasó con agua para obtener una masa adecuada para el prensado. De la mezcla se moldearon barras de ensayo de 12,7 x 6,35 x 76,20 mm a unos 422 kg/cm² y luego se secaron a 125°C y se nitruraron del modo descrito en el Ejemplo 1, durante 16 horas a una temperatura máxima de 1.400°C aproximadamente.

20.

Las barras de ensayo, después de nitrurarlas, se examinaron y ensayaron como se describe en el Ejemplo 1, y se comprobó que tenían una proporción de nitrógeno del 6,6%, una densidad de 2,6 g/cm³ y un módulo medio de rotura de alrededor de 239 kg/cm².

25.

Prácticamente no eran afectadas por la inmersión en criolita fundida a 1.000°C, durante 2 horas.

EJEMPLO 7 - Una mezcla constituida por,

- | | | |
|-----|---|------|
| 30. | carburo de silicio (pasa malla 10; no malla 70) | 72 % |
| | carburo de silicio (malla 200 y mas fina) | 25 % |

SEP. 19
3 %



bentonita (malla 325 y mas fina)

5. se transformó en masa moldeable mediante agua, y se preparó en barras de 12,7 x 6,35 x 76,20 mm, que se secaron a 125°C y se nitruraron del mismo modo antes descrito, con una temperatura máxima de unos 1.400°C, y siendo de 16 horas el período de permanencia a esta temperatura.

10. Las barras refractarias resultantes, se ensayaron del modo antes descrito y se comprobó que tenían una densidad de 2,51 g/cm³ y una proporción de nitrógeno de 6,9 %. Las barras no eran atacadas por la criolita fundida durante la inmersión de 2 horas a 1.000°C y tenían un módulo medio de rotura de 302 kg/cm², aproximadamente. El exámen con rayos X acusó la presencia de nitruro de silicio.

15. Como anteriormente se indicó, el material silícico reducible, empleado para la reacción con carburo de silicio finamente dividido, para formar los cuerpos refractarios a que este invento se refiere, puede ser también sílice. A causa de los cambios de densidad resultantes de las variaciones en la forma alotrópica de la sílice, no resulta corrientemente práctico el emplear mezclas que contengan sílice, como tal, en cantidades superiores al 20 % aproximadamente. Sin embargo, en proporciones inferiores, los cuerpos formados de mezclas constituidas esencialmente por carburo de silicio, sílice y un aglutinante temporal, como se demuestra en los Ejemplos siguientes, pueden nitrurarse para obtener cuerpos refractarios excelentes.

20.

25.

30.



EJEMPLO 8 - Una mezcla constituida por,

- carburo de silicio (pasa malla 10; no malla 70) 68 %
- 5. carburo de silicio (malla 200 y mas - fina) 25 %
- silice (malla 200 y mas fina) 5 %
- dextrina en polvo 2 %

se amasó con agua suficiente para obtener una masa adecuada para la presión, sirviendo la dextrina como aglutinante temporal. De la masa se obtuvieron barras de 12,7 x 6,35 x 76,20 mm empleando una presión de unos 422 kg/cm². Después de secar las barras a unos 125°C, se nitruraron del mismo modo descrito en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura máxima fué de unos 1.450°C, en lugar de 1.425°C.

10.

15.

Las barras nitruradas resultantes, tenían una densidad de 2,42 g/cm³ y contenían 5,8 % de nitrógeno. El exámen con rayos X, acusó la presencia de nitruro de silicio en las barras, además de la gran cantidad de carburo de silicio. Las barras tenían un módulo de rotura, determinado como antes se describe, de unos 309 kg/cm² y no acusaban pérdida de volumen al sumergirlas durante 2 horas en criolita fundida a 1.000°C.

20.

25. EJEMPLO 9 - Una mezcla constituida por,

- carburo de silicio (pasa malla 10; no malla 70) 58 %
- carburo de silicio (malla 200 y mas fina) 25 %
- 30. silice (malla 200 y mas fina) 15 %



dextrina en polvo

2 %

se amasó con agua para obtener una masa susceptible de prensarse, y se prepararon barras de 12,7 x 6,35 x 76,20 mm que se nitruraron en las condiciones y

- 5. por el método del Ejemplo 8. Las barras nitruradas resultantes tenían una densidad de 2,28 g/cm³ y una proporción de nitrógeno de 7,3 %. El exámen con rayos X demostró que existía oxinitruro de silicio así como nitruro de silicio en ellas, además del carburo de silicio.
- 10.

Al ensayarlas del modo descrito en el Ejemplo 1, las barras nitruradas de este Ejemplo acusaban un módulo de rotura de unos 204 kg/cm² y no se descubría en ellas señales de ataque por la criolita fundida.

- 15.

EJEMPLO 10 - Una mezcla constituida por,

- | | | |
|-----|---|------|
| | carburo de silicio (pasa malla 10; no malla 70) | 62 % |
| | carburo de silicio (malla 200 y mas - | |
| 20. | fina) | 25 % |
| | silice (malla 200 y mas fina) | 10 % |
| | dextrina en polvo | 2 % |
| | fluoruro cálcico | 1 % |

- 25. se amasó con agua, para obtener una masa plástica. El fluoruro cálcico se añadió porque, como es sabido - tiene un efecto catalítico para la formación de nitruro de silicio, por la reacción de silicio elemental con nitrógeno, a temperaturas elevadas. De la masa plástica se obtuvieron por presión barras de 12,7 x 6,35 x 76,2 mm que se nitruraron del modo descrito
- 30.



en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura máxima de nitruración fué de unos 1.400°C y el periodo de permanencia de las barras a esta temperatura se elevó a unas 12 horas.

5. Después del nitrurado, las barras se examinaron y ensayaron como se describe en el Ejemplo 1, y se comprobó que tenían un contenido de nitrógeno de 8%, una densidad de 2,32 g/cm³, y un módulo de rotura de 323 kg/cm². Contenían, además, del carburo de silicio, oxinitruro de silicio así como nitruro de silicio, y no acusaban ataque al sumergirlas durante 2 horas en criolita fundida.

10. Las barras preparadas prácticamente de modo idéntico a las del Ejemplo 10, pero sin incluir catalizador, se comprobó que tenían una proporción menor de nitrógeno (5,7%) y un módulo de rotura inferior (alrededor de 218 kg/cm²).

15. En los Ejemplos 8 a 10, el carburo de silicio empleado era de una mezcla de partículas relativamente bastas y mas finas, algunas de ellas muy finas. Con una mezcla de esta naturaleza, el carburo relativamente basto no reacciona en ningún grado apreciable en las condiciones corrientes, siendo las partículas muy finas de carburo de silicio, la parte reactiva. En igualdad de los demás factores, cuanto mas fino es el carburo mas reactivo se presenta. Con sigüientemente, cuando se halle presente una cantidad apreciable de carburo de silicio muy fino, caso corriente en las mezclas para producir cuerpos refractarios de acuerdo con este invento, para asegurar la
- 20.
- 25.
- 30.



trabazón adecuada de los productos nitrurados, es posible emplear mayores proporciones de material -
basto, como se desee, de acuerdo con los fines espe-
cíficos. Sin embargo, como se observa en algunos de

5. los ejemplos anteriores, la presencia de carburo de silicio basto no es necesaria.

Es desde luego posible, también, de acuerdo con este invento, producir cuerpos en los que una -
masa constituida esencialmente por nitruro de sili-
cio y/o oxinitruro de silicio, sirva como aglutinan-
te para otros materiales refractarios granulares. La
trabazón o aglutinante, según la mezcla usada, pue-
de contener también nitruro de aluminio y/o carburo
de silicio residual, junto con impurezas. La produc-
ción de un artículo de esta naturaleza, se describe

10.

15.

en el Ejemplo siguiente:

EJEMPLO 11 - La mezcla siguiente:

- óxido fundido de aluminio (malla 14 y mas fina) 65 %
- 20. carburo de silicio (malla 323 y mas - fina) 20 %
- arcilla grasa de Tennessee nodulada - (malla 325 y mas fina) 15 %

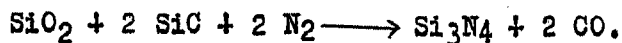
se amasó con una pequeña cantidad de agua y se com-
primió en barras de 12,7 x 6,35 x 76,20 mm, que des-
pués de secarse se nitruraron como se describe en -
el Ejemplo 1 a una temperatura máxima de unos 1.450°C,
durante 12 horas. Las barras nitruradas contenían al-
rededor de 9 % de nitrógeno y tenían un módulo de ro-
tura de 64 kg/cm² aproximadamente. El aglutinante pa

30.



ra las partículas granulares de alúmina, contenía - esencialmente nitruro de silicio, nitruro de aluminio y carburo de silicio.

- De lo anterior resulta evidente que los
5. aglomerantes en los artículos nitrurados de acuerdo con este invento, varían en grado bastante elevado, - de acuerdo con un número de factores, aunque dichos - aglutinantes son, esencial y predominantemente, nitruro de silicio y/o oxinitruro de silicio. Cuando se -
10. usa sílice con carburo de silicio como único material silícico reducible, la trabazón puede contener también proporciones pequeñas de sílice sin reaccionar y otras impurezas accidentales. En un artículo formado por una mezcla en la que usa arcilla, el aglutinante
15. incluirá, normalmente, además del nitruro de silicio y/o el oxinitruro de silicio, proporciones pequeñas - de nitruro de aluminio y nitruros de otros metales - formadores de los mismos, presentes en la mezcla, así como impurezas incidentales.
20. La composición exacta de los aglutinantes en los cuerpos nitrurados o artículos de acuerdo con este invento, no solo es variable sino, además, prácticamente imposible de definir con exactitud. El análisis cuantitativo no proporciona información en cuanto
25. a los compuestos presentes, y la difracción de rayos X, no es adecuada para la determinación exacta de los pequeños porcentajes de compuestos. Básicamente, la - formación de nitruro de silicio partiendo del carburo de silicio, sílice y nitrógeno a temperaturas elevadas, puede representarse por la ecuación,
- 30.



- En la producción de oxinitruro de silicio, se desarrolla una reacción análoga. Este último compuesto se describe por W.D. Forggeng y B.F. Decker, en
5. "Nitruros de silicio", Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 212 (3), 343-348 (1.958). En muchos casos al aplicar este nuevo procedimiento, por lo menos una cantidad - apreciable del aglomerante o trabazón del artículo - nitrurado, se comprueba que tiene un tipo de difrac-
 10. ción del polvo para los rayos X, indicado en el artículo referido, como característico del oxinitruro de silicio. La diferencia importante en la reacción por medio de la cual se produce el oxinitruro, es, aparentemente, la producción de 2 moles de oxinitruro
 15. por cada 2 moles de carburo de silicio en reacción, y por cada 2 moles de sílice empleada. En los casos en los que se utilicen arcillas como materia prima de sílice al aplicar el procedimiento, parece que -
 20. los silicatos de la arcilla se reducen por el carburo de silicio en reacciones algo semejantes, de tal modo que el nitruro de silicio y/o el oxinitruro y otros nitruros, tales como los de aluminio y tita-
 25. nio, se forman también. Estos otros nitruros, excepto el nitruro de aluminio, están siempre presentes - en cantidades muy pequeñas y no tienen importancia - especial por lo que a este invento se refiere. El ni-
 30. truro de aluminio, cuando se haya presente, se considera como un componente deseable de los artículos - refractarios para muchos usos, ya que tiene buena re-
- sistencia a las sales ácidas fundidas, a los metales



fundidos y a numerosas escorias. Existen pruebas evidentes que tienden a demostrar que el nitruro de aluminio, por lo menos en parte, se presenta en solución sólida.

5. Los desarrollos de las reacciones implicadas en cualquier caso particular, pueden regularse en cierto grado por la proporción de carburo de silicio muy fino presente. Es también eficaz para controlar los desarrollos de dichas reacciones, la cantidad de material silícico reducible que se halla presente. Sin embargo, dado que un exceso de nitrógeno está siempre presente durante la nitruración, existe una tendencia, cuando se halla presente un exceso de carburo de silicio, a formar nitruro de silicio en el aglutinante, con preferencia al oxinitruro. Sin embargo, en muchos casos, los cuerpos que se silician son de un tamaño y/o forma tales que obstaculizan el acceso de nitrógeno en su interior, con el resultado de hallarse presente oxinitruro apreciable.
- 10.
- 15.
20. De lo anterior resulta evidente que las proporciones de ingredientes en las mezclas usadas para formar artículos refractarios de acuerdo con este invento, pueden variar en grado bastante elevado. Han de ser tales que el contenido de SiO_2 del material silícico reducible, constituya desde 1% a 30% aproximadamente, de la mezcla. Si el material silícico contiene alúmina, la proporción de Al_2O_3 de la mezcla puede llegar hasta alrededor de 20-25%. El carburo de silicio es frecuentemente deseado como material de aglutinación, así como en forma de reactivo para
- 25.
- 30.



- el aglomerante. En tales casos puede comprender hasta el 95-97 % de la mezcla. Sin embargo, cuando ha de usarse solamente en la formación del aglutinante, el contenido de carburo de silicio, puede ser de 15 a 20% solamente. Las arcillas grasas de Tennessee, nodulares contienen alrededor de 52 % de SiO_2 y aproximadamente 31% de Al_2O_3 ; los análisis de bentonitas - acusan un 62% aproximadamente de SiO_2 y alrededor de 18% de Al_2O_3 y el caolin contiene aproximadamente 47 % de SiO_2 y aproximadamente 40 % de Al_2O_3 . Así - pués, en los ejemplos específicos antes indicados, - el contenido de SiO_2 de la mezcla varía desde una pequeña cantidad inferior al 2% en el Ejemplo 7 a una cantidad elevada de casi 29% en el Ejemplo 3. El contenido de Al_2O_3 en estas mezclas utilizando arcillas como materiales silícicos reducibles, variable desde alrededor de 0,5%, a mas de 65%. En este último caso, sin embargo, se añadió alúmina granular en exceso, - para proporcionar un cuerpo con aglutinante de alúmina. Si se desea, pueden utilizarse mezclas de sílice y alúmina (bauxita, por ejemplo) arcilla y alúmina, o sílice, arcilla y alúmina, como materiales de las masas de partida para la obtención de cuerpos de acuerdo con este invento. Sin embargo, como se indicó ya, un contenido de sílice cristalina superior al 20 % aproximadamente, puede presentar dificultades como - resultado de cambios de densidad durante el tratamiento térmico.

Como se expuso anteriormente, puede utilizarse en la mezcla un catalizador, si así se desea.

317024



La Patente Norteamericana nº 2.618.565, concedida el 18 de Noviembre de 1.952 a K.C. Nicolson, describe una serie de catalizadores útiles para la producción de nitruro de silicio. Cualquiera de los catalizadores en ella mencionados, puede emplearse en la proporción que se indica, y otros catalizadores adecuados pueden usarse en cantidades útiles.

5. Aunque como antes se indicó puede utilizarse en la mezcla carbono finamente dividido como agente reductor, en substitución parcial del carburo de silicio fino, su empleo no se prefiere dado que parece que la resistencia de los artículos resultantes es inferior. Esto es cierto incluso cuando el carbono es solamente del 5% de la mezcla y del 6% del contenido total de SiC. Por otra parte cuando se utiliza un aglutinante temporal, por ejemplo dextrina, para preparar una mezcla moldeable de acuerdo con este invento, queda en el artículo moldeado una pequeña cantidad de carbono. Dado que raras veces se requiere un aglutinante temporal en cantidad superior a 3-5% aproximadamente, el contenido máximo de carbono de las mezclas con empleo de aglutinantes temporales, es corrientemente inferior a 1% y no se cree que esta proporción sea importante.
10. Como podía esperarse, la etapa de nitruración es tal que el tiempo y la temperatura están inversamente relacionados. Así, en igualdad de otros factores, pueden obtenerse resultados equivalentes nitrurando a temperatura elevada durante un corto tiempo, o nitrurando a temperatura inferior durante
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



un periodo mas prolongado. Se ha comprobado, sin embargo, que es esencial mantener una temperatura mínima de 1.300 a 1.350°C. para nitrurar satisfactoriamente, y se prefiere corrientemente una temperatura

- 5. del órden de 1.400 a 1.500°C aproximadamente. Pero - el tiempo mínimo para la nitruración satisfactoria a una temperatura elegida, no es una constante dado - que la velocidad de nitruración está también muy influenciada por el tamaño y el espesor o sección transversal de los artículos nitrurados. Consiguientemente, en muchos casos, los artículos gruesos acusarán un contenido de nitrógeno muy superior en sus partes exteriores con respecto a las interiores, independientemente de la temperatura o del tiempo que se utilice. Una temperatura máxima de nitruración de unos 1.700°C es la indicada, a causa de la tendencia del nitruro de silicio a descomponerse, por encima de esta temperatura.
- 10.
- 15.

- El nuevo procedimiento de este invento es -
- 20. de interés especial a causa de las propiedades muy útiles que se encuentran en los artículos nitrurados que se obtienen de acuerdo con aquel. Prácticamente, todos los artículos tienen una buena resistencia a la criolita fundida, y pueden no ser afectados virtualmente por ella. Al mismo tiempo, todos estos artículos son refractarios útiles y pueden tener una resistencia relativamente alta. Se ha comprobado que la resistencia de dichos artículos, en algunos casos, aumenta apreciablemente por los ciclos repetidos de caldeo y enfriado. Así, el artículo se hace mas resis
 - 25.
 - 30.



- tente en el uso en lugar de debilitarse. Por ejemplo, una barra refractaria preparada de acuerdo prácticamente con el Ejemplo 5, pero nitrurada durante un periodo superior, al someterla 30 veces a caldeo a unos
5. 1.400°C. seguidos por un enfriamiento a la temperatura ambiente, se comprobó que había ganado mas del 80% en el módulo de rotura a la temperatura ambiente. Los ensayos acusaron una resistencia de 469 kg/cm² después del tratamiento alternativo, en comparación con
10. una resistencia de 252 kg/cm² antes del mismo. Estos resultados indican una resistencia muy buena al choque térmico.

- Como se indica en la descripción anterior, - en los distintos ejemplos son posibles muchas variaciones y modificaciones de los procedimientos, descritos. Así por ejemplo, pueden usarse mezclas que contengan junto con carburo de silicio, sílice y arcilla a la vez, o sílice y alúmina juntas. Pueden emplearse catalizadores de nitruración; los artículos refractarios pueden ser de cualquier tamaño conveniente, pueden prepararse en cualquier forma deseada, y pueden moldearse por presión, percusión, extrusión o cualquier otro procedimiento deseado. Se comprenderá también que la atmósfera de nitruración puede ser nitrógeno puro o impuro, tal como aire enriquecido con nitrógeno o amoníaco.
- 15.
- 20.
- 25.

- Este invento es de interés especial a causa de las características deseables de los artículos con él obtenidos. Como antes se expuso, los artículos refractarios de acuerdo con este invento, tienen una
- 30.

317024 SEP.



- resistencia que oscila entre buena y excelentes para la criolita fundida, haciéndolos por tanto útiles en las células o cubas de reducción de aluminio. Además son muy resistentes al ataque por otros muchos productos químicos, a la oxidación y a la exfoliación. Así
5. pués, los artículos tales como por ejemplo cámaras y revestimientos de las mismas, muflas, baldosas, accesorios para hornos, crisoles y similares pueden fabricarse convenientemente y con éxito por el procedimiento de este invento. Dado que los objetos obtenidos -
10. por este procedimiento son muy duros, resultan también adecuados para utilizarse como guía-hilos, hileras, toberas de insuflación y similares. Este invento es también importante a causa del hecho de que por -
15. eliminar el empleo de silicio elemental en la fabricación de objetos que contienen nitruro de silicio y/o oxinitruro de silicio, se consiguen grandes ahorros.

En esta Solicitud, excepto la indicación en contra, los porcentajes especificados son ponderales,

20. y los tamaños de las telas metálicas, son los normales en los Estados Unidos.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en -
25. EE.UU. de A. con fecha 1 de Septiembre de 1.964 bajo -
- 30.

317024



el número 393.765 acogiéndose, por lo tanto, a los -
beneficios que conceden los Convenios Internaciona-
les en vigor y siendo lo que constituye la esencia -
del referido invento y por lo que se solicita Patente

5. te de invención por 20 años, en España "Procedimien-
to para la fabricación de cuerpos refractarios que -
contengan nitruro de silicio", caracterizándose por
lo siguiente:

10. 1ª.- "Procedimiento para la fabricación de
cuerpos refractarios que contengan nitruro de silicio"
caracterizado porque comprende el preparar una
mezcla que contenga carburo de silicio, por lo menos
parte de él muy finamente dividido, y un material sil-
15. lícico finamente dividido, elegido del grupo consti-
tuido por sílice y arcilla; el preparar dicha mezcla
en una forma deseada, y el calentarla ya conformada
a una temperatura del orden de 1.300°C a 1.700°C -
aproximadamente, en una atmósfera nitrogenada, duran-
te un periodo de tiempo tal que se obtenga la forma-
20. ción apreciable de por lo menos un nitruro seleccio-
nado del grupo constituido por nitruro de silicio y
oxinitruro de silicio.

25. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª,
en el que la temperatura usada es del orden de unos
1.400°C a 1.500°C aproximadamente.

3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª,
en el que el material silícico es sílice.

4ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª -
en el que el material silícico es una arcilla.

30. 5ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª -

en el que se usa en la mezcla citada una cantidad -
apreciable de carburo de silicio relativamente basto.

- 6a.- Procedimiento según reivindicación 1a, -
en el que el material silícico es una arcilla finamen-
5. te dividida y prácticamente todo el carburo de sili-
cio de dicha mezcla está finamente dividido, y la ar-
cilla y el carburo de silicio se emplean en proporció-
nes tales que, en las condiciones de reacción, produ-
cen cuerpos constituídos esencialmente por un mate-
10. rial seleccionado del grupo formado por nitruro de si-
licio y oxinitruro de silicio, y nitruro de aluminio.

- 7a.- "Procedimiento para la fabricación de -
cuerpos refractarios que contengan nitruro de silicio"
tal y como queda substancialmente descrito en la pre-
15. sente Memoria.

Esta memoria consta de veinticinco hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 SEP. 1965

The Carborundum Company,

J. GOMEZ ACIBO y MODET
P. P. Firmador: A. GARCIA BRAVO

