

424681

P.- 57.198

B-30019

Case 1207

Int. Cl.²: C04B

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de NORTON COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 1 New Bond Street, Worcester, Massachusetts,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UN PRODUCTO REFRACTARIO
DE CARBURO DE SILICIO"

(Clase Internacional C04b)

11.2.76

- 1 -

Este invento se refiere a la fabricación de cuerpos de aluminio sinterizados.

Los cuerpos de alúmina sinterizados son excelentes refractarios para emplear como accesorios para hornos, pero sufren agrietamiento o exfoliación cuando se someten a cambios térmicos bruscos. El objeto del presente invento es mejorar la resistencia al cambio térmico brusco de los cuerpos de alúmina sinterizados por incorporación en dichos cuerpos de carburo de silicio de grano grueso.

En Patentes anteriores se ha propuesto la incorporación de carburo de silicio en cuerpos de alúmina. La patente de EE.UU. 2.770.552 describe la adición de 17,5 a 25% de carburo de silicio a alúmina y la calcinación de cuerpos conformados obtenidos de la misma a 1647°C y a temperaturas superiores. Se describe que tales cuerpos tienen mejores resistencia a temperaturas altas y resistencia a la rotura que los cuerpos de carburo de silicio u óxido de aluminio. Debido a la alúmina relativamente gruesa empleada se requiere según Pieper una temperatura de calcinación relativamente alta para alcanzar en el cuerpo una resistencia aceptable. Dicha calcinación convierte parte del carburo de silicio en sílice que a su vez reacciona con algo de la alúmina para formar mullita, tendiendo simultáneamente a cementar

el cuerpo. Otra Patente de EE.UU., de Davies y otros, describe el empleo de 50 a 70% de carburo de silicio en un sistema de alúmina-sílice.

5 El presente invento proporciona un cuerpo de menor módulo de elasticidad y más alta resistencia al cambio térmico brusco que la técnica anterior, tal como se expone en las patentes descritas anteriormente, proporcionando una estructura de alúmina completamente autoaglomerada que contiene inclusiones gruesas de partículas de carburo de silicio.

10 De acuerdo con el invento se proporciona un cuerpo conformado refractario compuesto esencialmente de una composición de alúmina sinterizada con partículas gruesas de carburo de silicio dispersadas en su interior, siendo el 75% en peso de dichas partículas más gruesas que 0,149 mm (100 mallas), teniendo dicho cuerpo un módulo de elasticidad menor que 35×10^{10} dinas por cm^2 , y una resistencia a la flexión transversal de al menos 70 kg/cm^2 .

20 También se proporciona un procedimiento para fabricar un producto refractario de carburo de silicio, caracterizado por mezclar una carga de materia prima de 15 a 50% de carburo de silicio en partículas de las que al menos el 75% son más gruesas que 0,149 mm (100 mallas), de 0 a 20% de dióxido de zirconio o

25

dióxido de zirconio-alúmina sinterizado o fundido en partículas y 30 a 85% de alúmina, siendo dicha alúmina en partículas tanto gruesa como fina, siendo el 10 al 40% de dicha alúmina fina una alúmina alfa reactiva con un tamaño medio de grano de al menos 4 micras, teniendo dicha carga de materia prima suficiente líquido y aglutinantes orgánicos incorporados para permitir el moldeo del cuerpo, formar un cuerpo conformado en un molde, secar el cuerpo conformado y calcinarlo en un horno a una temperatura en el intervalo de 1300 a 1535°C.

También se proporciona una carga de materia prima para fabricar un cuerpo refractario preparado a partir de una mezcla de 15 a 50% de carburo de silicio en partículas de las que al menos el 75% son más gruesas que 0,149 mm (100 mallas), de 0 a 20% de dióxido de zirconio o dióxido de zirconio-alúmina sinterizado o fundido en partículas, y 30 a 85% de alúmina, siendo dicha alúmina en partículas tanto gruesa como fina, siendo el 10 a 40% de dicha alúmina fina una alúmina alfa reactiva con un tamaño medio de grano de al menos 4 micras, y teniendo dicha carga de materia prima suficiente líquido y aglutinantes orgánicos incorporados para permitir el moldeo del cuerpo por métodos convencionales de formación de

productos cerámicos.

Se impide la formación de mullita no incluyendo sustancialmente sílice en la mezcla y calcinando a una temperatura bastante baja tal que se evite la formación de sílice por oxidación del carburo de silicio. La resistencia adecuada se alcanza calcinando a dicha baja temperatura, incluyendo en la mezcla suficiente alúmina activa muy finamente dividida, tal que la sinterización para proporcionar la resistencia requerida en el producto final se consiga a temperaturas inferiores a 1535°C, por ejemplo 1300 a 1535°C. El producto resultante aunque tiene un módulo de elasticidad de aproximadamente 1/3 que el cuerpo de alúmina sinterizado equivalente, no sufre degradación de resistencia en calentamientos tan altos como 1250°C, y tiene conductividad térmica y resistencia al cambio térmico más altas que los cuerpos de la técnica anterior que contienen las mismas proporciones de alúmina y carburo de silicio.

Una mezcla preferida para la producción de placas y cajas de secado de machos para soportar productos refractarios en un horno se hizo como sigue:

	Carburo de silicio - mayor de 0,707 mm y menor de 1,68mm	35%
	Alúmina tabular - menor de 0,595 mm	22%
	Alúmina tabular - menor de 0,149 mm	20%
5	Alúmina tabular - menor de 0,044 mm	8%
	Alcoa A - 15 S.G. "Alúmina Reactiva" (tamaño medio de partículas 2,5 micras)	15%
	Dextrina	1 parte/ 100 partes de mezcla seca
10		
	Agua	3 partes/ 100 partes de mezcla seca

15

Los tamaños citados corresponden a aberturas de mallas correspondientes a las mallas de EE.UU. normalizadas nº 24, 10, 28, 100 y 325 respectivamente. La alúmina tubular es un artículo del comercio producido por calcinación de alúmina por el método Bayer. Es alúmina alfa de gran pureza.

20

25

Un ingrediente esencial de la mezcla anterior que debe estar presente en una cantidad entre 10 y 40% del total por contenidos de la mezcla es alúmina reactiva, que es un polvo de alúmina alfa de gran pureza que tiene un

tamaño medio de partícula de menos de 4 micras.

5 La mezcla anterior se carga en moldes de configuración deseada, se somete a una presión de 0,5 toneladas por centímetro cuadrado, se seca a 81°C, y se calienta a 1450°C. Un programa de calcinación adecuado es 100°C por hora hasta alcanzar 1450°C, una permanencia de cuatro horas y un enfriamiento normal en el horno de 10 horas a la temperatura ambiente. En lugar de comprimir para dar forma, la mezcla puede ser colada por sedimentación.

10 Además de accesorios para hornos, la mezcla es adecuada para formar crisoles o toberas para metal fundido, u otras formas funcionales que al usarse pueden estar sometidas a cambios bruscos de temperatura (por ejemplo choque térmico).

15 Aunque la descripción específica anterior del procedimiento preferido para producir el invento representa un modo preferido, también han de considerarse las variaciones. En cualquier caso el contenido en carburo de silicio debe estar comprendido entre 15 y 20 50% en peso siendo al menos el 75% de las partículas mayores de 0,149 mm (100 mallas), y preferiblemente todas las partículas de carburo de silicio tienen un tamaño comprendido entre 0,297 mm (48 mallas) y 3,36 mm (6 mallas) (es decir todas las partículas de material

pasaran a través de un tamiz de 3,36 mm de abertura de mallas pero quedarán retenidas en un tamiz de 0,297 mm de abertura de mallas).

5 En el producto preferido la alúmina debe ser de elevada pureza, no conteniendo más de 4% de sílice, 0,1% de óxido de sodio, 0,5% de óxido de hierro calculado como Fe_2O_3 , y no más de 0,5% en total de óxidos de tipo RO (por ejemplo; CaO, MgO, MnO, etc). Sin embargo, hasta el 20% de óxido de aluminio se puede sustituir por un óxido metálico inerte, tal como 10 óxido de zirconio o alúmina-óxido de zirconio sintetizado o fundido. Cuando se efectúa tal sustitución para un producto equivalente, los límites del contenido en carburo de silicio deben volver a ser calculados para proporcionar la misma cantidad de carburo 15 de silicio, sobre una base de volumen, tal como se encuentra presente en un producto en el que no se ha efectuado sustitución de alúmina.

20 El tamaño de grano de la alúmina es importante porque la alúmina "activa" suficientemente muy fina debe encontrarse presente para permitir que la sinterización produzca una resistencia adecuada a la temperatura de calcinación máxima de 1450 a 1530°C. Esto requiere que la mezcla seca total contenga de 25 10 a 40% de tal alúmina más fina de 4 micras.

El resto de la alúmina debe ser de tamaños mixtos para proporcionar la densidad deseada en el producto final, variando hasta 6,8 milímetros como máximo.

5 Un producto típico de este invento tiene un módulo de elasticidad de menos de 35×10^{10} dinas por centímetro cuadrado, preferiblemente 27×10^{10} dinas por centímetro cuadrado, en oposición a un cuerpo sinterizado todo de alúmina comparable, con un módulo de 75 a 100×10^{10} . El módulo de ruptura (resistencia a la flexión transversal) es al menos 70 kg/cm^2 , preferiblemente es 84 kg/cm^2 a temperatura ambiente y 105 kg/cm^2 a 1250°C .
10

En el producto final preferido, se produce en la operación de calcinación algún crecimiento de cristales de alúmina. Por consiguiente, el examen de los productos típicos revela que para las propiedades óptimas la alúmina debe encontrarse presente en cristales mas finos que 10 micras en una proporción de al menos el 8%, en peso del cuerpo, y en partículas menores de 50 micras, al menos el 25% de la alúmina en peso.
15
20

La resistencia de los productos de alúmina sinterizados aumentan inversamente con su tamaño de grano, de modo que es deseable tener alúmina finamente cristalina en el producto para aumentar la resis-
25

tencia de los aglomerantes de alúmina. Ni aun si el aglomerante de alúmina consiste principalmente en alúmina fina recristalizada, el producto del invento es relativamente débil y tiene un bajo módulo de elasticidad. Mientras que si los aglomerantes de alúmina son resistentes, el producto contiene dos fases (alúmina y carburo de silicio), con coeficientes de expansión netamente diferentes ($9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ y $4,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ respectivamente). Dicha diferencia tan grande debe dar como resultados tensiones y grietas en la estructura del cuerpo. Esto a su vez explica el bajo módulo de elasticidad y los valores de resistencia. Aun así es como esta combinación de elevada conductividad térmica, bajo módulo de elasticidad, y estructura agrietada o tensionada tiene la mejor resistencia al choque térmico que los productos de la técnica anterior.

Por ejemplo, unos discos de 15,24 centímetros de diámetro del producto del invento fueron comparados en relación con el choque térmico con discos de composiciones comerciales de alúmina, mullita y carburo de silicio. Los discos fueron calentados en un horno a 1200°C y enfriados bruscamente en aire en ciclos repetidos hasta que se produjo el fallo por rotura. Solamente el producto del invento aguantó 10 ciclos.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 28 de Marzo de 1973, bajo el Nº 345.550, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para fabricar un producto refractario de carburo de silicio, caracterizado por mezclar una carga de materia prima de 15 a 50% de carburo de silicio sin partículas, de las cuales al menos el 75% es de un tamaño mayor de 0,149 mm, de 0 a 20% en peso de óxido de zirconio u óxido de zirconio-alúmina sinterizado o fundido y 30 a 85% de alúmina, siendo dichas partículas de alúmina tanto gruesas como finas y siendo del 10 al 40% de dicha alúmina fina una alúmina alfa reactiva con un tamaño de grano medio de menos de 4 micras, teniendo dicha carga de materia prima suficiente líquido y aglutinantes or-

gánicos incorporados para permitir el moldeo del cuerpo, formar un cuerpo conformado en un molde, secar el cuerpo conformado y calcinarlo en un horno a una temperatura en el intervalo de 1300 a 1535°C.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, caracterizado porque la forma se calcina ba-
jo condiciones que proporcionan un cuerpo conformado refrac-
tario monolítico que consiste esencialmente en partículas
aglomeradas de alúmina y carburo de silicio que contienen
10 de 15 a 50% en peso de cristales de carburo de silicio, 50
a 85% de cristales de alúmina, de 0 a 20% de óxido de zir-
conio, siendo al menos el 25% de los cristales de alúmina
más finos de 50 micras en tamaño, y siendo al menos el 80%
del cuerpo en peso cristales de alúmina más finos de 10 mi-
15 cras en tamaño y al menos el 75% de los cristales de carbu-
ro de silicio son mayores de 0,149 mm.

 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 2ª, caracterizado porque los cristales de carburo
de silicio formados tienen un tamaño comprendido entre 0,297
20 mm y 3,36 mm.

 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 2ª, caracterizado porque el producto obtenido con-
tiene en la alúmina menos de 0,1% de Na_2O , menos de 4% de
sílice, menos de 0,5% de hierro y menos de 0,5% de óxidos
25 metálicos de tipo RO.

5a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto obtenido es esencialmente una composición de alúmina sinterizada con partículas gruesas de carburo de silicio dispersadas a través de la misma, siendo el 75% en peso de dichas partículas mayores de 0,149 mm, teniendo dicho cuerpo un módulo de elasticidad menor que 35×10^{10} dinas por cm^2 , y una resistencia a la flexión transversal de al menos 70 kg/cm^2 .

10 6a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UN PRODUCTO REFRACTARIO DE CARBURO DE SILICIO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

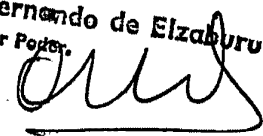
15 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

14 FEB. 1976

P.A.

20

Fernando de Elizaburu
Por Poder.


25

11.2.76 CFG

- 13 -