MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

(19) ES (11) (21) NUMERO 449851 (10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION 15-7-1976

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.506
2 36837
CASE C 1318

(30) PRIORIDADES:

(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
597.821	21-7-75	E.U.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN CUERPO REFRACTARIO AISLANTE"

(71) SOLICITANTE (S)

NORTON COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 New Bond Street, Worcester, Massachusetts, E.U.A.

(72) INVENTOR (ES)

Malcolm Edward Washburn y Stephen Dorn Hartline

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

Esta invención se refiere a cuerpos refractarios aislantes.

En la Patente de los Estados Unidos 3.785.941, recientemente expedida, se describe un material refractario para la fabricación de células electrolíticas en las cuales se produce aluminio por la electrolisis de cloruro de aluminio en una mezcla de sales fundidas constituida por cloruro sódico, cloruro de litio y cloruro de aluminio. Como refractario preferido para tales células se describe el oxinitruro de silicio (Si_2ON_2), debido a que el mismo tiene capacidad para resistir la atmósfera altamente corrosiva resultante de la presencia, en la célula de electrolisis, de las sales fundidas, el aluminio fundido y el cloro gaseoso. Tal oxinitruro de silicio se puede fabricar de acuerdo con las patentes de los EE.UU. 3.356.513, 3.639.101 y 3.679.444 asignadas a Norton Company. Si bien las patentes arriba indicadas proporcionan un producto que es extremadamente resistente al ambiente existente en la célula electrolítica, el producto tiene una conductividad térmica que es relativamente alta, siendo del orden de 43,4 a 49,6 cal.cm/hora.cm^2.ºC para una densidad de aproximadamente el 75% del valor teórico, aumentando así indeseablemente las pérdidas de calor de la célula electrolítica durante su funcionamiento.

De acuerdo con ello, es un objeto principal de la presente invención proporcionar una forma de oxinitruro de silicio refractaria que es resistente a la clase de atmósfera corrosiva presente en la célula electrolítica de cloruro de aluminio pero que tiene una conductividad térmica notablemente disminuida.

Además de las patentes arriba mencionadas, existen varias otras patentes (que se examinan brevemente a continuación) que están más o menos relacionadas con la presente invención.

La Patente de los EE.UU. 3.175.918 describe la formación de un artículo de carburo de silicio alveolar en el que una mezcla de grá

nulos de carburo de silicio, aglutinante de resina y esferas pequeñas de resina fenólica se calcina para carbonizar la resina. El producto se siliconiza a continuación para convertir la totalidad del producto en una masa porosa de carburo de silicio. Si bien la descripción de esta patente considera también aparentemente la sustitución de algunos de los gránulos de carburo de silicio por un nitruro metálico duro, la patente no describe la conversión del material formador de poros en un nitruro. La Patente de los EE.UU. 3.258.349 describe (Ejemplo IV) un proceso para fabricar un producto de nitruro de silicio poroso por mezcla de polvo fino de silicio y bolitas de poliestireno. La mezcla se calcina a 600ºC para quemar las bolitas, y se nitrura luego a 1390ºC para convertir el silicio en nitruro de silicio.

Existen otras patentes orientadas a diversas burbujas refractarias tales como la Patente de los EE.UU. 3.367.743, que muestra el uso de burbujas de óxido de zirconio como aislamiento con la conversión alternativa del óxido de zirconio, mientras que se encuentra todavía en la forma de burbuja, en un boruro o un nitruro. Entre las Patentes típicas que están orientadas a burbujas de alúmina huecas se encuentra la Patente de los EE.UU. 1.871.793. La Patente de los Estados Unidos 2.806.772 describe un cuerpo abrasivo poroso que incorpora vidrio poroso aglutinado con una resina a las partículas abrasivas, ninguna de las cuales se ha convertido en nitruro, sin embargo. La Patente de los EE.UU. 2.691.598 muestra esferas huecas minúsculas de cenizas volantes incorporadas en un aglutinante tal como caolín y bentonita que se calcina para formar un ladrillo aislante pero sin que exista formación alguna de nitruro durante la calcinación.

En una realización preferida de la presente invención, se utiliza la excelente resistencia química del oxinitruro de silicio en un ladrillo refractario y se rebaja drásticamente la densidad del ladrillo por incorporación, en la carga bruta utilizada para formar el oxinitruro

de silicio, de pequeñas burbujas silíceas que se convierten, durante la reacción de formación del oxinitruro de silicio, en burbujas de oxinitruro de silicio. El producto de reacción es un material de baja densidad y poco peso que tiene una conductividad térmica baja (menor que 24,8 cal. cm/hr.cm^2.ºC, a 632,5ºC) y una resistencia elevada al ataque por el aluminio fundido, los cloruros metálicos fundidos y el cloro. El producto está constituido esencialmente por oxinitruro de silicio con sólo cantidades mínimas de sílice o nitruro de silicio y sólo pequeñas cantidades de fases adicionales, siendo estas otras fases compuestos complejos de carbono, silicio, nitrógeno, boro y calcio con quizás algo de sodio y aluminio.

En la práctica de la presente invención, se prepara una carga bruta por mezclado de silicio y SiO_2 para satisfacer la ecuación siguiente cuando se calcina el producto en una atmósfera de nitrógeno.

$$3\ Si + SiO_2 + 2\ N_2 \longrightarrow 2\ Si_2ON_2$$

El silicio es un producto finamente pulverizado de pureza relativamente alta, y la sílice se encuentra en la forma de sílice pura pulverizada, una pequeña cantidad de sílice calcinada y la cantidad deseada de burbujas de vidrio que contienen una mayor parte de sílice. El tipo preferido de burbuja contiene aproximadamente 75% de sílice y tiene una composición química comparable a la del vidrio ordinario para ventanas. Adicionalmente se añade un promotor, tal como óxido de calcio o fluoruro de calcio, como enseñan las Patentes de los Estados Unidos 3.679.444 y 3.356.513. Por un ajuste adecuado de los constituyentes de la mezcla, esencialmente la totalidad del contenido de ésta se convierte en oxinitruro de silicio para proporcionar una matriz continua y resistente de oxinitruro de silicio que contiene esferas huecas de oxinitruro de silicio como parte de la matriz. Si bien las esferas no están completamente cerradas (habiéndose rajado durante la operación de nitruración) están lo bastante cerradas para proporcionar una notable resistencia al ata-

que producido por la atmósfera corrosiva encontrada en la electrolisis del cloruro de aluminio. La presencia de las esferas proporciona una valor de aislamiento asimismo muy elevado.

Se prepara una carga bruta que pueda nitrurarse para formar oxinitruro de silicio, conteniendo esta carga una cantidad de burbujas de vidrio ajustada para dar la densidad final deseada, así como las propiedades de resistencia mecánica y de aislamiento térmico deseadas para el producto. Generalmente, el porcentaje de burbujas de vidrio, sobre una base de volumen, puede estar comprendido entre aproximadamente 10% y aproximadamente 70%. Para el porcentaje más bajo, evidentemente, el valor aislante no es tan alto, pero la resistencia mecánica del producto es considerablemente mayor; para los porcentajes altos de burbujas, el valor aislante es óptimo, pero la resistencia mecánica es mínima. Además, puede variarse la composición del corte transversal del ladrillo refractario de tal modo que en una superficie pueda no haber esencialmente burbujas, dando una estructura densa que presenta la resistencia máxima a la corrosión, aumentando el contenido de burbujas hacia el exterior para proporcionar el efecto aislante máximo.

Una vez que la carga bruta se ha preparado; se le da la forma del ladrillo bruto, preferiblemente en condiciones que den una densidad máxima de las materias primas en los espacios comprendidos entre las burbujas de gas a fin de proporcionar la densidad máxima entre éstas. Esta alta densidad confiere la máxima resistencia mecánica posible a la matriz continua entre los espacios vacíos después de la nitruración de las burbujas.

Se ha encontrado que el tamaño de poro de las formas de oxinitruro de silicio fabricadas de acuerdo con las patentes de Washburn arriba citadas tiene una media de 2 micras con poros grandes de hasta 20 micras y poros finos tan pequeños como 0,2 micras. La matriz del refractario aislante descrita en esta invención exhibiría análogos tamaños de poro y distribución.

Con el fin de que los expertos en la técnica puedan llevar a la práctica la invención, se indican a continuación varios métodos preferidos de fabricación del producto de la presente invención.

EJEMPLO 1

Se preparó una carga bruta por mezclado entre sí de los constituyentes siguientes:

Polvo de sílicio menor de 74 micras	358 gramos
Sílice fundida menor de 74 micras (Glasrock)	212 gramos
Sílice calcinada con partículas de 0,5 micras e inferiores	30 gramos
Promotor de óxido de calcio	6 gramos
Burbujas de vidrio	95 gramos

Las burbujas de vidrio fueron vendidas por la Compañía 3M bajo la designación B-25B. Las burbujas estaban formadas a partir de un vidrio de borosilicato que tenía la composición química aproximada siguiente:

72-78% SiO_2	1-3% Li_2O	< 1% Al_2O_3
4-8% CaO	1-3% MgO	
5-9% Na_2O	8-12% B_2O_3	

El tamaño de partícula de las burbujas de vidrio está comprendido entre 20 y 120 micras, con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 75 micras. Estas burbujas tienen una densidad de compactación suelta, de 0,15 gramos por cm^3. El punto de reblandecimiento del vidrio es 615ºC. La mezcla se mezcló concienzudamente con 425 cm^3 de agua en un mezclador Hobart a la velocidad mínima del mezclador a fin de producir una mezcla semi-líquida que fluía libremente. Esta mezcla se vertió luego en un molde de madera, con vibración a mano para asegurar una sedimentación compacta de las partículas de silicio y sílice entre las burbujas de vidrio. Después de secar al aire durante una noche a aproximadamente 80ºC durante aproximadamente 16 horas, se retiró el ladrillo

crudo del molde y se calcinó en atmósfera de nitrógeno de acuerdo con las técnicas descritas en la Patente de los EE.UU. 3.639.101. Un ciclo de calcinación preferido es como sigue:

Temperatura ambiente hasta 1280ºC . . .	30 horas
Mantenimiento a 1280ºC durante	16 horas
De 1280ºC a 1360ºC	2 horas
Mantenimiento a 1360ºC durante	30 horas
De 1360ºC a 1390ºC	1 hora
Mantenimiento a 1390ºC durante	15 horas
De 1390ºC a 1420ºC	1 hora
Mantenimiento a 1420ºC durante	15 horas
Enfriamiento a la temperatura ambiente durante 4 días.	

Después de calcinar el producto, se sometió el mismo a varios ensayos. El producto tenía una densidad final de 0,9 gramos/cm^3 (aproximadamente el 33% del valor teórico), una resistencia al aplastamiento de 245,7 kg/cm^2, y una conductividad térmica de 9,18 cal. cm/hr. cm^2.ºC a 337,8ºC. El producto tenía un porcentaje en volumen de poros mayores de 20 micras que era mayor del 50 por ciento del volumen total. Una muestra del ladrillo calcinado se expuso a cloro gaseoso y al ambiente típico de cloruros fundidos de una célula de electrolisis de cloruro de aluminio, y el ladrillo exhibió una resistencia excelente al ataque. Cuando se sometió a análisis por difracción de rayos X y análisis de nitrógeno, el producto arrojó la siguiente composición calculada: 86% de Si_2ON_2, 1,5% de βSi_3N_4, 12,5% de alfa-cristobalita (SiO_2). Si bien el análisis de rayos X no indicaba la presencia de ninguna otra fase cristalina, se cree, basándose en otros resultados de ensayos analíticos, que estaba presente una fase vítrea de alta temperatura que contenía boro, silicio, sodio, y quizás algo de nitrógeno. El análisis espectrográfico del producto final indicaba la presencia de los elementos siguientes:

Silicio, sodio, boro, aluminio, magnesio, calcio y hierro. El

litio que estaba presente en la matriz cruda no se detectó después de la calcinación.

EJEMPLO 2

Para eliminar el exceso de cristobalita en la masa resultante de las burbujas de vidrio, se fabricó una mezcla corregida. En esta mezcla se supuso que el 65 por ciento del peso de las burbujas de vidrio estaba asequible para la reacción con el silicio metálico para formar oxinitruro de silicio. Se preparó una carga bruta con los constituyentes siguientes:

Polvo de silicio menor de 74 micras	354,0 g
Sílice fundida menor de 74 micras	112,5 g
Sílice calcinada	30,0 g
Fluoruro cálcico	6,0 g
Burbujas de vidrio (65% de sílice)	150,0 g

Después de la conformación y calcinación como en el Ejemplo 1, se ensayó la masa en lo referente a densidad, resistencia al aplastamiento, y composición. La masa tenía una densidad después de la calcinación de 0,67 g/cm^3 y una resistencia al aplastamiento de 64,7 kg/cm^2.

Los análisis combinados de rayos X y de nitrógeno arrojaron la composición siguiente:

87,7% Si_2ON_2
5,0% β Si_3N_4
7,3% α cristobalita

El producto tenía una densidad que era el 25% aproximadamente del valor teórico.

EJEMPLO 3

Para demostrar la posibilidad práctica de la utilización de inductores de poros orgánicos, se preparó una carga bruta con los constituyentes siguientes:

Polvo de silicio menor de 74 micras	431,5 g

Sílice fundida menor de 74 micras	256,0 g
Sílice calcinada	36,6 g
Oxido de calcio	7,3 g
Bolitas de poliestireno (menores de 2,38 mm de diámetro)	30,6 g

Esta mezcla se conformó por vibración a mano después de la adición de 380 ml de agua. La pieza se secó y se realizó la combustión del poliestireno después de varias horas al aire a 500ºC. Después de calcinar como en el Ejemplo 1, la masa tenía una densidad de 0,79 g/cm^3 (29% del valor teórico) y una resistencia al aplastamiento de 49,9 kg/cm^2.

EJEMPLO 4

Se fabricó otra masa con burbujas de alúmina del tipo E-163, vendido por Norton Company. La carga bruta estaba constituida por:

Polvo de silicio menor de 74 micras	454,2 g
Sílice fundida menor de 74 micras	269,4 g
Sílice calcinada	38,5 g
Oxido de calcio	7,7 g
Burbujas de alúmina (E-163, de granulometría comprendida entre 4,76 mm y 210 micras)	854,2 g

Después de la conformación y calcinación como en el Ejemplo 1, la masa tenía una densidad de 1,45 g/cm^3 y una resistencia al aplastamiento de 234,1 kg/cm^2. Esta densidad era el 44% de la densidad teórica. El análisis por rayos X demostró que esencialmente la masa estaba constituida en su totalidad por alúmina y Si_2ON_2.

EJEMPLO 5

Se fabricó una muestra que contenía 69,2 por ciento en volumen de burbujas de vidrio, por mezclado de los constituyentes siguientes:

Polvo de silicio menor de 74 micras	295,0 g
Sílice fundida menor de 74 micras	175,0 g
Sílice calcinada	25,0 g
Fluoruro cálcico	5,0 g
Burbujas de vidrio	150,0 g

Después de la conformación y calcinación como en el Ejemplo 1, la masa tenía una densidad de 0,61 g/cm^3 (aproximadamente el 22,2% del valor teórico), una resistencia al aplastamiento de 28,8 kg/cm^2, y una conductividad térmica de 5,33 $cal.cm/hr.cm^2.ºC$ a 276,7ºC. Los análisis combinados por difracción de rayos X y análisis de nitrógeno indicaron una composición de:

66,3% Si_2ON_2
4,2% β Si_3N_4
29,5% α cristobalita y otras fases (por diferencia).

El plano de fractura del producto del Ejemplo 1 se examinó bajo un microscopio, y se tomó una fotomicrografía de una sección de fractura del producto a 2000 aumentos, que mostró claramente la estructura relativamente densa de oxinitruro de silicio que se extiende entre las burbujas.

Si bien los ejemplos anteriores exponen varios tipos preferidos de burbujas o esferas formadoras de poros, pueden utilizarse otras burbujas cerámicas tales como óxido de zirconio, óxido de magnesio, espinela y análogos. Otras esferas de vidrio que pueden emplearse son las vendidas bajo los nombres comerciales de "cenosferas" (un tipo de cenizas volantes), "Eccospheres" y "Celramic Nodules".

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 obtener un cuerpo refractario aislante, caracterizado por mezclar silicio y sílice, incluyendo la sílice burbujas silíceas, y calcinar la mezcla en una atmósfera de nitrógeno para producir oxinitruro de silicio con menos del 30% de SiO_2 y menos de 15% de Si_3N_4, una densidad menor que el 50% del valor teórico, una resistencia al aplastamiento que excede del 21,1 kg/cm^2 y una conductividad térmica menor de 24,8 $cal.cm/hr.cm^2.ºC$ a 632,2ºC.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la sílice está en forma de sílice pura en polvo, conteniendo una mayor parte de la sílice una pequeña cantidad de burbujas de sílice calcinada y de vidrio.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el producto tiene una densidad menor de 0,8 g/cm^3 y una conductividad térmica menor de 7,44 $cal.cm/hr.cm^2.ºC$ a 273,9ºC.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque al menos el 33 por ciento en volumen está constituido por poros mayores de 20 micras.

5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque el cuerpo refractario aislante está constituido predominantemente por Si_2ON_2, que tiene una densidad menor del 50% del va-

lor teórico, una resistencia al aplastamiento que excede del 21,1 kg/cm^2 y una conductividad térmica menor de 24,8 cal.cm/hr.cm^2.ºC a 337,8ºC, incluyendo dicho producto burbujas esféricas de un material cerámico distinto del Si_2ON_2.

6ª.- Un procedimiento según con la reivindicación 5ª, caracterizado porque el porcentaje en volumen de espacios vacíos esféricos excede de 30%.

7ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque el cuerpo refractario aislante tiene una matriz constituida esencialmente por Si_2ON_2, teniendo dicho cuerpo al menos una cara para contacto con un ambiente corrosivo que es relativamente densa, teniendo una densidad mayor de 1,5 gramos/cm^3, teniendo la mayor parte del resto del cuerpo una densidad menor de 1,00 gramos/cm^3, una resistencia al aplastamiento que excede de 210,9 kg/cm^2 y una conductividad térmica menor de 9,92 cal.cm/hr.cm^2.ºC a 337,8ºC, incluyendo dicho producto espacios vacíos esféricos.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el porcentaje de espacios vacíos aumenta con la distancia medida desde la cara densa.

9ª.- Un procedimiento para obtener un cuerpo refractario aislante.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 12.AGO.1977

P.A. Alberto de Elzaburu
Por Poder