



(18) ES	(11) NUMERO	(16) A2
	(21) 463.845	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	4-11-1977	

1er. CERTIFICADO DE ADICION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
740.357	10-11-1976	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C04B	

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN

MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 450.030, CONCEDIDA EL 26 DE ABRIL DE 1977 POR: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN CUERPO POROSO REFRACTARIO"

(71) SOLICITANTE (S)

NORTON COMPANY (2 41 048
CASE C 1431 C)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1 New Bond Street, Worcester, Massachusetts, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)

MALCOLM EDWARD WASHBURN

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.289)

jga
UNE A - 4. MOD. 3107

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILÍCESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUN. 1978

Esta invención se refiere a cuerpos refractarios porosos.

La industria del aluminio ha necesitado placas, tubos y otras configuraciones porosas para introducir gases en baños y metales fundidos, sin que sean atacados por los materiales fundidos. Una necesidad específica es un medio poroso que resista al cloro o a los gases clorados, a temperaturas elevadas, para ser utilizado en un sistema de electrólisis de aluminio del tipo descrito en la patente de Estados Unidos 3.785.594. El material debe resistir, también el ataque por las sales cloruro fundidas y por el aluminio fundido.

El oxinitruro de silicio, en una forma de permeabilidad baja, ha demostrado que resiste el ataque del medio ambiente que se encuentra en el procedimiento Alcoa anterior. Sin embargo, se ha encontrado que reduciendo simplemente la densidad para aumentar la porosidad, no se consigue una permeabilidad adecuada y se obtiene como resultado un cuerpo con partículas discontinuas finas que están unidas de manera suelta, en vez de en forma de una matriz densa. Lo que se necesita es una matriz densa con poros o canales interconectados que estén libres para que el gas pase. Los intentos anteriores para producir un retículo de poros continuo, utilizando un material calcinado, por nitruración, han dado como resultado poros llenos de carbono o poros que están llenos de un depósito fibroso de nitruro de silicio alfa. Las permeabilidades de estos cuerpos se reducían en gran manera. De manera similar, los recientes intentos para producir un retículo de poros continuo por prensado de granos clasificados por tamaños,

de una mezcla cruda de oxinitruro de silicio densificada en verde, han dado también como resultado poros llenos de fibras de nitruro de silicio, después de la nitruración, con la subsiguiente permeabilidad reducida.

5 Aunque existe una técnica anterior considerable sobre la formación de Si_2ON_2 (por ejemplo, patentes de Estados Unidos 3.356.513, 3.639.101 y 3.679.444, así como la patente de Estados Unidos 3.193.399, para formar un aglomerante de Si_2ON_2 para el grano de carburo de silicio), no existe ninguna técnica anterior conocida que muestre la formación de un cuerpo de Si_2ON_2 poroso y satisfactorio. Existen otros cuerpos refractarios porosos, tales como los que se muestran en las patentes de Estados Unidos 2.806.772, 2.691.598 y 3.175.918, pero ninguna de éstas muestra un producto que tenga la porosidad y la resistencia a la corrosión de la presente invención.

10

15

La solicitante ha descubierto una manera de producir un cuerpo de oxinitruro de silicio, con un retículo de poros continuo, que tiene una elevada permeabilidad. Estas estructuras son abiertas y no tienen ni residuo carbonoso ni depósitos de fibras de nitruro de silicio alfa, y son esencialmente en su totalidad de oxinitruro de silicio. Mezclando grano de oxinitruro de silicio clasificado por tamaños, con una mezcla aglomerante especial, y nitrurando, la solicitante ha producido cuerpos que muestran una elevada permeabilidad a los gases, con bajas caídas de presión, que poseen una densa matriz de oxinitruro y un retículo de poros abierto. Las permeabilidades pueden ajustarse hasta un nivel deseado, ajustando el tamaño y la configuración del grano.

20

25

30

El uso de un grano de oxinitruro de silicio clasificado por tamaños, permite la formación de un retículo de poros continuo, sin que los consiguientes residuos carbonosos obstruyan los poros como podría encontrarse, por ejemplo, con un inductor de poros orgánico. Los granos clasificados por tamaños se han producido por trituración de residuos refractarios de oxinitruro de silicio, de baja permeabilidad, desechados, y selección por granulometría de los tamaños deseados. El tamaño de poro del oxinitruro de silicio de baja permeabilidad, producido de acuerdo con la patente de Estados Unidos 3.679.444, por ejemplo, es típicamente de aproximadamente 1 ó 2 micras, estando comprendido en un margen de tamaños de 0,2 micras a 20 micras. La densidad de tal material oscila típicamente entre 2,0 y 2,2 g/cm³. Estos granos pueden ser producidos, también, densificando una tanda cruda de oxinitruro y triturando y seleccionando por granulometría los densificados en crudo hasta el tamaño de malla deseado y, seguidamente, nitrurando el grano. Los granos crudos producidos de esta manera pueden ser utilizados también directamente, para formar una configuración porosa, siempre que se utilice un tratamiento que garantice el que no se rompan durante el mezclado con la mezcla húmeda especial utilizada para aglomerar los granos entre sí. Tal tratamiento podría ser, por ejemplo, un tratamiento térmico en aire a una temperatura de 500°C.

Los ingredientes de aglomeración especiales para los granos clasificados por tamaños, consisten en un polvo metálico de silicio, finamente dividido, preferiblemente mezclado con solución de ortosilicato amónico.

5 A esto se añade una pequeña cantidad de fluoruro cálcico o de fluoruro magnésico. La solicitante ha encontrado que las ediciones de estos materiales en una cantidad del orden del 2 al 5% de los ingredientes de aglomeración, re-
 10 tarda en gran manera la formación de fibras de nitruro de silicio alfa. También se pueden utilizar, para obtener el mismo efecto, óxidos u otras fuentes de calcio y de magnesio. El uso de ortosilicato amónico proporciona la sílice necesaria para que tenga lugar la formación de oxinitru-
 15 ro, y el fluoruro cálcico o magnésico actúa como agente favorecedor de la formación de oxinitru- ro. El ortosilicato amónico da como resultado, también una mezcla de unión adherente y pegajosa, que recubre los granos de Si_2ON_2 y los une entre sí, bajo una presión relativamente
 20 baja, que deja abiertos canales entre los granos.

Aunque el aglomerante preferido es el ortosilicato amónico, pueden utilizarse otros aglomerantes, tales como una suspensión acuosa de sílice coloidal, por ejemplo "Ludox" 130M (producida por DuPont) o silicato de etilo.

Para formar un cuerpo permeable, la solicitante toma típicamente una cantidad de grano de oxinitru-
 25 ro de silicio clasificado por tamaños, tal como el que pasa a través del tamiz de malla 10 a 24, y la mezcla con aproximadamente un 25% de la mezcla aglomerante. La mezcla aglomerante puede contener típicamente un 32% de silicio finamente dividido, que tiene un tamaño de partícula medio de 2 micras; un 65% de ortosilicato amónico (OSA), que contiene aproximadamente un 34% de sílice en solución
 30 acuosa; y un 3% de polvo de fluoruro magnésico finamente

dividido. La mezcla resultante es húmeda y pegajosa, y puede ser apisonada, atacada o comprimida, en la configuración deseada. Se ha encontrado que el atacado a mano con un taco de madera es una técnica de conformación adecuada. Se ha encontrado que el papel encerado proporciona un medio de liberación deseado de los artículos comprimidos.

Después del secado al aire, o del secado en estufa con circulación de aire, el papel encerado puede ser arrancado desde las superficies. El artículo en crudo posee una buena resistencia mecánica después del secado, y puede ser manipulado con facilidad. Los artículos pueden ser nitrurados, seguidamente, en un ciclo típico de calcinación de oxinitruro de silicio, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos de la solicitante, 3.356.513 y 3.639.101. No es necesario ningún ciclo de eliminación de la materia orgánica por combustión, puesto que los artículos en crudo son de una naturaleza totalmente inorgánica. El artículo resultante es muy permeable y posee una estructura abierta y resistente.

Ejemplos de placas porosas de 152,40 x 152,40 x 15,88 mm, fueron los siguientes:

Ejemplos I a V

Se mezclaron a mano cinco diferentes formulaciones en un cuenco de acero inoxidable y se atacaron a mano con un taco de madera, en cajas de papel encerado de 152,40 x 152,40 mm.

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>
grano 10/24					
Si ₂ ON ₂	360 g	360 g	360 g	360 g	360 g
Si 2 micras	40	40	40	40	40
5 Polvo de					
CaF ₂	0	4	0	2	0
Polvo de					
MgF ₂	0	0	4	0	2
Solución de					
10 OSA	80	80	80	80	80

15 Las placas se secaron al aire y, seguidamente, se retiraron de las cajas. Se depositaron de plano sobre placas de soporte, de alúmina, en una cámara de nitruración, y se calcinaron en una serie de operaciones secuenciales, con control exotérmico, a una temperatura de 1.420°C. Las placas resultantes eran duras y bien aglomeradas, y mostraban un "anillo" al ser golpeadas.

20 Se midió la caída de presión para varios caudales de nitrógeno a la temperatura ambiente, utilizando una cámara redonda de 101,60 mm, provista de juntas, conectada a un medidor de caudal calibrado y a un dispositivo sensible a la presión del gas. A través de los espesores de 15,88 mm, se encontraron las siguientes caídas de presión.

25

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>
Caudal (l/hora)	0	0	0	0	0
Presión (mm de H ₂ O)	0,1778	0,1778	0,2032	0,2032	0,2032
Caudal (litros hora por cm ²)	0	0	0	0	0
Presión [✽] (mm de H ₂ O por mm de espesor)	0	0	0	0	0

Caudal (litros/hora)	84,95	175,56	169,90	70,79	325,64
Presión (mm H ₂ O)	0,711	0,381	0,508	0,381	1,27
Caudal (litros/hora por mm ²)	0,0105	0,0215	0,0210	0,0087	0,0399
Presión [✽] (mm de H ₂ O por mm de espesor)	0,030	0,010	0,018	0,010	0,060

[✽]Caída de presión después de restar la presión de base.

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>
Caudal (litros/hora)	724,9	764,5	764,5	741,9	792,9
Presión (mm de H ₂ O)	4,039	1,219	1,803	2,311	2,286
Caudal (litros/hora/mm ²)	0,089	0,094	0,094	0,913	0,097
Presión [✽] (mm de H ₂ O por mm de espesor)	0,225	0,059	0,094	0,124	0,117

[✽]Caída de presión después de restar la presión de base.

Estos datos demuestran que las caídas de presión a través de las placas se reducen cuando se añaden a los ingredientes de aglomeración, bien sea CaF_2 o MgF_2 . Las placas con cuatro partes de cualquiera de los fluoruros, muestran presiones menores que aquéllas con dos partes, y ambas adiciones dan como resultado presiones significativamente más bajas que la placa sin tales adiciones. Esto indica que los canales de interconexión son más abiertos cuando se añaden los fluoruros.

Ejemplo VI

Una placa que medía 304,80 x 279,40 x 19,05 se atacó a mano, a partir de la siguiente mezcla:

grano de Si_2ON_2 10/24	74,4 partes por 100
silicio de 2 micras	8,3 partes por 100
MgF_2	0,8 partes por 100
OSA (34% de SiO_2)	16,5 partes por 100

La placa se secó y calcinó como en los ejemplos anteriores. La placa era dura y bien aglomerada, con una estructura abierta y sin fibras de nitruro de silicio alfa en los poros. El módulo de rotura de una barra de 228,60 x 53,98 mm, cortada de la placa, era de 109,2 kg/cm², y la densidad de la barra era de 1,56 gramos/cm³.

Ejemplo VII

Una placa que medía 304,80 x 279,40 x 19,05 mm, fue preparada por prensado a partir de la siguiente mezcla:

grano de Si ₂ ON ₂ 10/24	2,03 Kg
Silicio de 2 micras	0,23 "
MgF ₂	0,02 "
OSA	0,45 "

5

La placa se secó al aire durante la noche y, seguidamente, se secó en una estufa a 80°C. Se calcinó como en los ejemplos anteriores y, seguidamente, se examinó.

10

La permeabilidad de la placa medida mediante un ensayo de placa porosa normalizado (para placas de un espesor de 25,4 mm) utilizando una presión de retroceso de 50,80 mm de agua, era de 201 litros/minuto/mm².

15

Un diagrama de difracción de rayos X de una muestra de la placa, demostraba que era totalmente de Si₂ON₂, sin ningún pico que mostrara la presencia de Si₃N₄ alfa, Si₃N₄ beta, cristobalita o silicio. Se encontró un pequeño pico de SiC, con una cantidad estimada de 2 a 5 por ciento. El análisis espectrográfico de las fases metálicas, demostró que eran totalmente de silicio, con 1,2% de aluminio, 0,2% de calcio, 0,3% de hierro y 0,3% de magnesio.

20

25

El examen de una sección pulida de una muestra de la placa, mostraba un retículo de canales interconectados, de un tamaño comprendido en el margen de aproximadamente 0,2 mm a 2 mm, con un promedio de aproximadamente 1 mm. Aunque los canales eran de forma irregular, las paredes eran lisas y no mostraban ninguna evidencia de formación de fibras. En los puntos de contacto entre los granos, había cuellos de unión bien establecidos, con tran-

30

siciones redondeadas lisas de grano a grano. Los canales mostraban muchos ángulos entrantes, evitándose así las aberturas directas de superficie a superficie. Para 56 aumentos la naturaleza de la unión entre los granos mostraba redondeo de poros y la formación de una densa capa sobre las paredes de los poros. Los agujeros y huecos y defectos de la estructura de los propios granos, fueron suprimidos por el recubrimiento cuyo espesor oscilaba entre 20 y 100 micras. El tamaño de poro del recubrimiento era típicamente de unas 2 micras. Sin embargo, la densidad del recubrimiento parecía ser mayor que la de los granos de partida, es decir, el volumen de poro relativo del recubrimiento es menor que el de los granos de partida.

En estos ejemplos, la solicitante ha utilizado solamente un tamaño de árido de oxinitruro de silicio y ha producido placas. Para la filtración o para el control de caudal o circulación, es frecuentemente deseable tener diferentes tamaños de poro y otras configuraciones, tales como tubos. La característica importante de los poros es que deben ser pasos de canal, en vez de poros esféricos aislados. Un retículo de poros continuo permite una caída de presión baja para un caudal determinado. El uso de partículas clasificadas por tamaño proporciona tales canales, haciendo que los canales no se obstruyan por el aglomerante, bien sea por el crecimiento de monocristales filamentosos o por el uso de grandes volúmenes de aglomerante.

La estructura de poros de estos productos es bimodal. Existen los poros de canal relativamente grandes y los poros muy pequeños en la matriz y en el aglomerante.

Los poros de la matriz y del aglomerante son sustancialmente menores de 10 micras y como promedio son de 2 micras o menos. Los poros de canal son aquellos que existen entre los granos, y serán menores que el diámetro del grano, pero continuos. Los productos preparados con un grano 10/24 corresponden a diámetros de partícula de 1.000 a 3.500 micras. Los tamaños de poro observados bajo el microscopio en las secciones pulidas, están comprendidos entre 200 y 2000 micras. El poro de 2.000 micras es probablemente un canal. El diámetro de un poro de canal será entre la cuarta y la décima parte del tamaño de grano.

En el Ejemplo VI la densidad aparente del producto era de $1,56 \text{ g/cm}^3$. Como la matriz y el aglomerante tienen una densidad de aproximadamente $2,1 \text{ g/cm}^3$, el 56% en volumen del cuerpo es oxinitruro de silicio, el 18% en volumen son poros finos de la matriz, y el 26% en volumen son poros de canal.

Evidentemente, la solicitante puede preparar el producto con un margen de tamaños de grano, de tamaños de poro y de volúmenes de canal. Las principales limitaciones son (a) una resistencia mecánica demasiado baja para la porosidad más alta o (b) demasiado poco aglomerante, o (c) demasiada baja permeabilidad para los tamaños de grano más finos, o (d) un volumen demasiado grande de aglomerante. La experiencia con los cuerpos cerámicos porosos de otros materiales, indica que un tamaño de malla 4 es aproximadamente de la magnitud deseada, y que la malla 90 será el límite inferior para este producto de la invención. El diámetro del canal estará comprendido entre 1.000 micras y 20 micras, respectivamente. El empaqueta-

miento o relleno más denso, con una permeabilidad apreciable, será un producto con una densidad aparente de 1,8 gramos/cm³, que corresponde a 64,3% en volumen de sólidos, 21,4% en volumen de poros en el grano de Si₂ON₂, y 14,3% en volumen de poros en forma de canales.

En los ejemplos anteriores el grano de Si₂ON₂ se obtuvo a partir de placas de Si₂ON₂ trituradas, que habían sido preparadas como se ha descrito en la patente de Estados Unidos 3.356.513. El silicio se obtuvo de Union Carbide Corporation, bajo la designación de calidad técnica. Tenía un análisis nominal de 98,5 de silicio, 0,9 de hierro, 0,5 de aluminio y 0,1 de calcio; el MgF₂ era polvo purificado finamente dividido, y el CaF₂ era un polvo "nativo" de malla 200 y más fino. El ortosilicato amónico (OSA) se obtuvo de la Philadelphia Quartz Company, y tenía la designación de OSA N^o 3 que contenía 34 por ciento de SiO₂ y una proporción molar de SiO₂/catión de 4,5.

Debe entenderse, también, que aunque en los ejemplos precedentes se utilizó oxinitruro de silicio de calidad comercial, otros granos refractarios adecuados pueden ser recubiertos y aglomerados con el aglomerante de oxinitruro de silicio anteriormente descrito, para formar el cuerpo refractario poroso, químicamente resistente, de la invención. Ejemplos de tales granos adecuados son aquellos compuestos de mullita, zircon, sílice calcinada, nitruro de silicio, o similares. Desde luego, los materiales deben ser refractarios, los granos deben estar predominantemente recubiertos con aglomerante de oxinitruro, y la porosidad debe ser interconectante, de tal

modo que el cuerpo formado sea permeable.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5
10
15
1^a.- Un cuerpo refractario permeable, caracterizado porque consiste en un grano refractario que tiene un tamaño de malla 4 a 90, y un aglomerante de oxinitruro de silicio para éste, teniendo dicho cuerpo una porosidad, representada por la relación de caudal "F" a caída de presión "P", de F/P de por lo menos aproximadamente 0,3, en la que F se mide en litros por hora por cm², y P se mide en mm de agua por mm de espesor de dicho cuerpo, estando los poros de dicho cuerpo esencialmente libres de monocristales filamentosos de nitruro de silicio.

20
25
30
2^a.- El cuerpo refractario permeable de la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho grano refractario está seleccionado del grupo consistente en oxinitruro de silicio, mullita, zircón, sílice fundida, nitruro de silicio o mezcla de los mismos, y en el que dicho aglomerante de oxinitruro de silicio está formado por una mezcla de silicio, una fuente de sílice, y una fuente de compuesto seleccionado del grupo consistente en fluoruro cálcico, fluoruro magnésico, óxido bárico, óxido cálcico, óxido magnésico, óxido de estroncio, óxido de cerio, óxido de ytrio, y mezcla de los mismos, estando este último compuesto presente en una cantidad comprendida entre 0 y 3% en peso del cuerpo refractario total.

3^a.- Un cuerpo refractario permeable de acuer-

do con la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado por una relación de caudal "F" a caída de presión "P", de F/P mayor de 6, donde F se mide en litros por hora y por cm^2 y P se mide (para una presión de agua de aproximadamente 2,54 mm) en milímetros de agua por mm de espesor.

4ª.- Un cuerpo de oxinitruro de silicio, permeable, que tiene una densidad aparente inferior a $1,8 \text{ g/cm}^3$, consistiendo por lo menos el 14 por ciento del volumen en canales continuos de poros con diámetros de poro comprendidos entre 20 y 1000 micras.

5ª.- Un cuerpo de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado porque la fracción principal del Si_2ON_2 es la forma de grano de Si_2ON_2 que tiene un tamaño de partícula relativamente grueso, del orden de malla 10 a 30, estando aglomerados estos granos entre sí por Si_2ON_2 más denso, que recubre también los granos hasta un espesor del orden de 20 a 100 micras.

6ª.- Un cuerpo de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizado porque dicho recubrimiento de Si_2ON_2 denso se forma por nitruración in situ de sílice y silicio coloidales.

7ª.- Un cuerpo de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado porque la fracción principal del Si_2ON_2 está en forma de granos de Si_2ON_2 , que están aglomerados entre sí por una capa de Si_2ON_2 densa, que rodea cada grano y que se extiende entre los granos por sus puntos de contacto.

8ª.- Un cuerpo de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado por canales continuos con una distribución de tamaños comprendidos en el margen de 20 a

2.000 micras.

5 9ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 450.030, concedida el 26 de Abril de 1977 por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN CUERPO POROSO REFRACTARIO".

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

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

Madrid, 02 DIC. 1977

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

GM
25-11-77

3