



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 708**

51 Int. Cl.:
C23C 30/00 (2006.01)
C03B 5/167 (2006.01)
C03B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01985345 .6**
86 Fecha de presentación : **29.11.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1337686**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2003**

54 Título: **Pieza de metal noble revestida en la fabricación de vidrio.**

30 Prioridad: **30.11.2000 DE 100 59 581**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **Schott AG.**
Hattenbergstrasse 10
55122 Mainz, DE

72 Inventor/es: **Ott, Franz;**
Gohlke, Dirk y
Witte, Jörg

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Pieza de metal noble revestida en la fabricación de vidrio.

5 El invento se refiere a una pieza metálica revestida en la fabricación de vidrio y a un procedimiento para el revestimiento de piezas metálicas, en particular de piezas metálicas cargadas por una cara con una masa fundida de vidrio, así como a aplicaciones de estas piezas metálicas revestidas en la fabricación y el tratamiento de vidrio.

10 En la industria transformadora del vidrio, para el trato con masas fundidas de vidrio en el sector de la producción y la fabricación, en muchos casos los recipientes, los medios de transporte y las herramientas, a causa de la estabilidad térmica y frente a la oxidación, se producen a base de metales nobles del grupo del platino (platino, paladio, rodio, iridio) así como de aleaciones de estos metales unos con otros o con oro. En el caso de dispositivos, en los cuales esto parece conveniente, las superficies de contacto cargadas con la masa fundida de vidrio se revisten con los metales del tipo mencionado o se proveen de un revestimiento hecho a base de estos metales. Un ejemplo de esto es el canal
15 de alimentación provisto de un revestimiento de platino, que es parte de un dispositivo para fusión de vidrio y que por regla general se necesita para el transporte de vidrio líquido desde una disposición de fusión a una disposición de tratamiento, así como para el acondicionamiento del vidrio.

20 Las masas fundidas de vidrio contienen siempre una cierta proporción de agua, que tiene su origen en los materiales en bruto utilizados para la masa fundida de vidrio, que llevan consigo el agua combinada en ellos al proceso de producción. Sin embargo, también han de tomarse en consideración la atmósfera que rodea a la masa fundida de vidrio y el agua contenida en ella. Esto es válido en especial para la atmósfera del horno, rica en agua, en el caso de cubas de fusión calentadas por combustibles oxigenados, en las cuales el contenido de agua en el vidrio puede subir hasta un 50% en comparación con las cubas no calentadas con un combustible oxigenado.

25 Dependiendo de la temperatura realmente presente, el agua existente en una masa fundida se disocia junto a metales del grupo del platino, en un cierto porcentaje, en hidrógeno y oxígeno. Una causa adicional para la disociación del agua se basa en la electrólisis, que es inducida por una corriente eléctrica que fluye a través del vidrio. Una corriente eléctrica es introducida en el vidrio por ejemplo en el caso de que tenga lugar una calefacción con electrodos. Mientras
30 que el hidrógeno puede difundirse a través de los metales del grupo del platino, esto no es posible para el oxígeno que se forma en el vidrio. La difusión del H_2 y la disminución, vinculada con ella, de la concentración de H_2 en el vidrio, dan lugar a que al realizarse la disociación del agua no se alcance ningún estado de equilibrio. El hidrógeno difundido a través del metal es evacuado por transporte a través del aire. El oxígeno se enriquece en la interfase para el contacto con platino, hasta que la concentración de O_2 haya sobrepasado el límite de solubilidad en el caso de
35 una presión parcial de O_2 de aproximadamente 1 bar y se formen burbujas que contengan O_2 . Las burbujas crecen mediante introducción por difusión de SO_2 , N_2 , CO_2 y otros gases disueltos físicamente en el vidrio, son arrastradas por medio de la corriente de vidrio y llegan al producto que se ha de fabricar. De esta manera, se puede perjudicar considerablemente a la calidad de los productos de vidrio que se fabrican.

40 Son afectados por este hecho, sobre todo, los vidrios de borosilicato, los vidrios de aluminosilicato y los materiales vitrocerámicos. En el caso de los vidrios de borosilicato, los vidrios neutros importantes para la farmacia, la tecnología y la química, pero también muchos otros vidrios de borosilicato, que no pertenecen al grupo de los vidrios neutros, tienen una tendencia especialmente fuerte a la formación de burbujas de O_2 . En el caso de vidrios de aluminosilicato son afectados sobre todo los vidrios que pasan a emplearse en el caso de aplicaciones a la visualización de imágenes y
45 en el caso de lámparas altamente cargadas térmicamente. Además de esto, todos los vidrios que no contienen ninguna alta concentración de iones polivalentes y que no están suficientemente refinados, tienden a la formación de burbujas de O_2 junto a las superficies de platino.

50 A partir del documento de patente de los EE.UU. US-A 5.785.726 es conocido que unos recipientes a base de platino o de aleaciones de platino pueden ser protegidos contra la generación de burbujas de O_2 formadas electroquímicamente, por barrido con una atmósfera que contiene hidrógeno o vapor de agua.

55 A partir del documento de solicitud de patente internacional WO 98/18731 es conocido disminuir la formación de burbujas en la zona de contacto entre una masa fundida de vidrio y el platino o molibdeno, mediante el recurso de que está presente H_2 sobre la cara apartada de la masa fundida de vidrio. La presión parcial de H_2 desde el exterior impide la difusión de H_2 procedente de la masa fundida a través del platino.

60 Los procedimientos conocidos son costosos. Deben ser vigilados y regulados. En el caso de trastornos del control y de la regulación de la gasificación resultan pérdidas de producción.

65 En el documento US 3.109.045 se describe un crisol de fusión a base de molibdeno, wolframio, platino, hierro o aleaciones para resistencias eléctricas, destinado a la fusión y el refinamiento de vidrio a partir de una mezcla, que se sumerge en vidrio líquido, con el fin de impedir la entrada de aire y de protegerlo con respecto a un ataque atmosférico y contra una oxidación. Éste es un método para poder emplear crisoles de fusión a base de metales refractarios, tales como p.ej. molibdeno y wolframio, que no son estables frente a la oxidación. Este dispositivo es apropiado para la fusión de vidrios sometidos a altas temperaturas y de vidrios con baja dilatación térmica, que tienen un alto contenido de ácido silícico. Sin embargo, se puede emplear también para la fusión de vidrios con una baja temperatura de fusión.

De un problema totalmente distinto se ocupa el documento US 4.532.184. En éste se propone proveer a las piezas de metales nobles de un revestimiento que contiene vidrio. Este revestimiento debe reducir el problema de la separación por evaporación de un metal noble durante el funcionamiento.

La misión del invento consiste en poner a disposición una pieza metálica a base de un metal noble para la fabricación de vidrio, junto a la cual se pueda reprimir eficazmente la formación de burbujas de O_2 . La misión del presente invento consiste en particular en poner a disposición dispositivos y disposiciones a base de metales nobles para el acondicionamiento, la homogeneización, la distribución, la calefacción y la conformación de un vidrio fundido. Una misión adicional del invento consiste en poner a disposición un procedimiento para la fabricación de vidrio, en el cual se pueda reprimir de una manera eficaz la formación de burbujas de O_2 .

El problema planteado por la misión del presente invento se resuelve por medio de un metal noble revestido en algunas zonas para su utilización en la fabricación de vidrio, en el que una zona no revestida de la pieza de metal noble está en contacto con una masa fundida de vidrio, que junto a la cara apartada de la masa fundida de vidrio tiene una capa impermeable para H_2 o para H_2 y O_2 , que tiene un grosor de capa mayor o igual que 1 mm, es estable térmicamente, elástica, líquida o sólida, y contiene por lo menos un vidrio o una mezcla de vidrios, un material parcial o totalmente cristalizado o un material cerámico.

Los metales nobles del grupo del platino, o sus aleaciones, son estables frente a la oxidación también a altas temperaturas. Su empleo para esta finalidad de utilización constituye estado de la técnica. Estos dispositivos -siempre y cuando que sirvan para el transporte de vidrio líquido- son emparedados habitualmente en un material aislante cerámico y con masas cerámicas de mortero y de relleno. En el caso de dispositivos para la conformación de vidrio fundido, un núcleo -p.ej. un vástago para una aguja para estiramiento de tubos, o un cilindro para una pipa de Danner- que consiste parcial o totalmente en un material cerámico, es revestido con un metal noble.

Para estos dispositivos a base de metales del grupo del platino está previsto proveer a los mismos de una capa estanca para H_2 o para H_2 y O_2 . En este caso, no es la oxidación de los metales del grupo de platino la que debe ser impedida por el metal noble, sino la difusión del hidrógeno, que se forma durante el proceso de disociación del agua en el vidrio junto a la interfase entre el metal noble y el vidrio cargado.

La expresión de impermeable o estanca para H_2 o para H_2 y O_2 significa, en el sentido del invento, que el desequilibrio entre los gases de H_2 y O_2 , o de sus iones, disueltos en la masa fundida de vidrio, por difusión de H_2 a través de la capa se puede hacer solamente tan grande que se mantenga la presión parcial de O_2 por debajo del límite de solubilidad del O_2 , por lo que no se puedan formar burbujas que contengan O_2 junto al sitio de contacto entre la masa fundida de vidrio y el metal.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 284 708 T3

Una forma de realización preferida del invento es un metal revestido, conteniendo la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ por lo menos un vidrio con la composición:

SiO ₂	40 a 99 % en peso
Al ₂ O ₃	1 a 30 % en peso
B ₂ O ₃	0 a 30 % en peso
BaO	0 a 15 % en peso
CaO	0 a 20 % en peso
MgO	0 a 8 % en peso
ZrO ₂	0 a 5 % en peso
Σ R ₂ O	0 a 25 % en peso
P ₂ O ₅	0 a 10 % en peso
Cr ₂ O ₃	0 a 3 % en peso
TiO ₂	0 a 10 % en peso
Fe ₂ O ₃	0 a 10 % en peso
ZnO	0 a 5 % en peso
MnO	0 a 10 % en peso
SrO	0 a 10 % en peso
PbO	0 a 70 % en peso
Flúor	0 a 1 % en peso

siendo Σ R₂O suma de todos los óxidos de metales alcalinos, en particular la suma de Li₂O, Na₂O, K₂O y Cs₂O.

Además, pueden estar contenidos todavía otros componentes tales como p. ej. Sb₂O₃, As₂O₃, Cl⁻, SO₃, óxidos de metales de las tierras raras, óxidos coloreadores a base de los elementos de los grupos secundarios y otros componentes presentes en vidrios.

ES 2 284 708 T3

Otra forma de realización preferida del invento es una pieza metálica revestida, conteniendo la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ por lo menos un vidrio con la composición:

SiO ₂	55 a 70 % en peso
Al ₂ O ₃	10 a 30 % en peso
B ₂ O ₃	0 a 15 % en peso
BaO	5 a 15 % en peso
CaO	3 a 15 % en peso
MgO	0 a 8 % en peso
SrO	0 a 10 % en peso
ZrO ₂	0 a 2 % en peso
Σ R ₂ O	0 a 5 % en peso
P ₂ O ₅	0 a 10 % en peso
Cr ₂ O ₃	0 a 1 % en peso
TiO ₂	0 a 1 % en peso
Fe ₂ O ₃	0 a 1 % en peso
ZnO	0 a 1 % en peso

siendo Σ R₂O la suma de todos los óxidos de metales alcalinos, en particular la suma de Li₂O, Na₂O, K₂O y Cs₂O.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 284 708 T3

Otra forma de realización preferida del invento es una pieza metálica revestida, conteniendo la capa impermeable para H_2 o para H_2 y O_2 por lo menos un vidrio con la composición:

SiO_2	70 a 85 % en peso
Al_2O_3	1 a 8 % en peso
B_2O_3	5 a 25 % en peso
BaO	0 a 5 % en peso
CaO	0 a 3 % en peso
MgO	0 a 3 % en peso
ZrO_2	0 a 2 % en peso
ΣR_2O	3 a 15 % en peso
P_2O_5	0 a 2 % en peso
Cr_2O_3	0 a 2 % en peso
TiO_2	0 a 6 % en peso
MnO	0 a 6 % en peso
Fe_2O_3	0 a 5 % en peso
ZnO	0 a 2 % en peso
Flúor	0 a 0,5 % en peso

siendo ΣR_2O la suma de todos los óxidos de metales alcalinos, en particular la suma de Li_2O , Na_2O , K_2O y Cs_2O .

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 284 708 T3

Otra forma de realización preferida del invento es una pieza metálica revestida, conteniendo la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ por lo menos un vidrio con la composición:

SiO ₂	65 a 75 % en peso
Al ₂ O ₃	2 a 6 % en peso
B ₂ O ₃	0 a 3 % en peso
BaO	0 a 5 % en peso
CaO	2 a 7 % en peso
MgO	0 a 5 % en peso
ZrO ₂	0 a 1 % en peso
Σ R ₂ O	10 a 20 % en peso
P ₂ O ₅	0 a 5 % en peso
Cr ₂ O ₃	0 a 1 % en peso
TiO ₂	0 a 1 % en peso
Fe ₂ O ₃	0 a 5 % en peso
Flúor	0 a 1 % en peso
ZnO	0 a 1 % en peso

siendo Σ R₂O la suma de todos los óxidos de metales alcalinos, en particular la suma de Li₂O, Na₂O, K₂O y Cs₂O.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 284 708 T3

Otra forma de realización preferida del invento es una pieza metálica revestida, conteniendo la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ por lo menos un vidrio con la composición:

5	SiO ₂	55 a 75 % en peso
	Al ₂ O ₃	15 a 25 % en peso
10	B ₂ O ₃	0 a 3 % en peso
	BaO	0 a 5 % en peso
15	ZnO	0 a 3 % en peso
	MgO	0 a 2 % en peso
20	ZrO ₂	0 a 3 % en peso
	Σ R ₂ O	1 a 7 % en peso
25	P ₂ O ₅	0 a 5 % en peso
	Cr ₂ O ₃	0 a 1 % en peso
30	TiO ₂	0 a 5 % en peso
35	Fe ₂ O ₃	0 a 5 % en peso

siendo Σ R₂O la suma de todos los óxidos de metales alcalinos, en particular la suma de Li₂O, Na₂O, K₂O y Cs₂O.

Además, pueden estar contenidos unos aditivos a base de As₂O₃, Sb₂O₃ y componentes coloreadores, en cada caso en una cantidad de 0 a 3% en peso.

Una forma de realización especialmente preferida del invento es una pieza metálica revestida, estando compuesta la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ del mismo vidrio que el vidrio que es transportado, acondicionado, conformado o tratado con la pieza metálica así revestida.

Una forma de realización preferida del invento es una pieza metálica revestida, teniendo la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ un grosor de 1 a 10 mm, pero pudiendo también ser de mayor tamaño todavía.

Una forma de realización preferida del invento es una pieza metálica revestida, teniendo el material empleado para la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ una viscosidad de 10 a 10⁸ dPas, de manera preferida de 10² a 10⁶ dPas.

Una forma de realización preferida del invento es una pieza metálica revestida, siendo producido el material empleado para la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ a partir de una arena gruesa de vidrio o de trozos de vidrio, que se mezclan con un material cerámico molido. Los granos del material cerámico pueden haber sido molidos de un modo grueso o fino, pudiendo escogerse la granulación y la distribución de tamaños de granos de una manera correspondiente al empleo conforme a las especificaciones.

Una forma de realización preferida del invento es una pieza metálica revestida, estando compuesta la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ de una masa cerámica, a la que se le ha añadido una arena gruesa de vidrio. El tamaño de granos de la arena gruesa de vidrio es de manera preferida < 10 mm, de manera especialmente preferida de < 1 mm.

Una forma de realización preferida del invento es una pieza metálica revestida que contiene por lo menos un metal tomado entre el grupo formado por rodio, iridio, paladio o platino o una aleación o un compuesto con por lo menos uno de estos metales o con oro o con metales nobles estabilizados de grano fino.

Una forma de realización preferida del invento es una pieza metálica revestida, que está aislada térmicamente con una mampostería cerámica, en la que existe una rendija entre la pieza metálica y el material cerámico y que tiene uno o varios elementos de sustentación. De esta manera, la pieza metálica revestida es descargada mecánicamente y no se puede deformar. Al mismo tiempo se garantiza que la rendija se conserve de una manera duradera. Entre los elementos de sustentación están previstos unos orificios lo suficientemente grandes como para que el medio de revestimiento, tal como por ejemplo un vidrio, pueda fluir sin obstáculos y el aire se pueda sacar a presión.

Los elementos de sustentación se pueden componer de un metal o de un material cerámico. El material cerámico corresponde al material cerámico que habitualmente se utiliza en la industria del vidrio como material aislante o como material de construcción para la construcción de las cubas y tiene una estabilidad térmica suficientemente alta. Se adecuan especialmente para esto ciertos tipos de materiales cerámicos usuales en el comercio que están previstos para el contacto con un vidrio fundido líquido. Los elementos de sustentación metálicos se componen de metales estables térmicamente y, de manera preferida, del mismo metal que el de la pieza componente que se ha de revestir.

Esta selladura de la “cara trasera” apartada del vidrio, de la pieza metálica cargada por una cara con la masa fundida de vidrio, con una capa que disminuye en particular la permeabilidad para H_2 o para H_2 y O_2 , a base de un material líquido fundido, de un material parcial o totalmente cristalizado o de un material cerámico, reduce la difusión de hidrógeno a través de la pieza metálica desde la cara cargada con la masa fundida de vidrio hasta la cara trasera -es decir la cara apartada de la masa fundida de vidrio- de la pieza metálica. Por otro lado, la selladura así producida impide que el oxígeno del aire de la atmósfera que rodea a la pieza metálica por la cara trasera, entre en contacto con la pieza metálica y pueda reaccionar con el hidrógeno que se difunde hacia fuera, para formar agua. La selladura procura indirectamente que las reacciones elementales que constituyen el fundamento de la disociación del agua, que transcurren en la zona de contacto entre la masa fundida de vidrio y la pieza metálica, puedan alcanzar un estado de equilibrio. Esto se basa en el hecho de que después de un cierto enriquecimiento de la pieza metálica con hidrógeno, desde la zona de reacción no se sustrae nada de hidrógeno adicional entre la masa fundida de vidrio y la pieza metálica, y queda paralizada la disociación del agua.

La composición del vidrio utilizado para el revestimiento de la pieza de metal noble se escoge siguiendo diferentes puntos de vista. Fundamentalmente, es ventajoso en especial que la composición del vidrio cargado, que se ha de tratar, y la del vidrio utilizado para el revestimiento y el cierre hermético contra la difusión de hidrógeno, sean las mismas o por lo menos tengan una composición similar. Han de evitarse en este caso unos vidrios para revestimiento cuya basicidad se desvíe ampliamente de la del vidrio que se ha de tratar. En este caso, mediante efectos electroquímicos pueden aparecer nuevas burbujas junto al platino o a la aleación de platino y éstas pueden llegar dentro del producto.

Son especialmente apropiadas unas variantes del procedimiento, en las que se aplica una capa protectora, que es elástica. En el caso más favorable, la pieza metálica debe ser sellada herméticamente por medio del procedimiento conforme al invento. Esto es realizado de una manera ideal mediante una capa protectora elástica, que sigue dentro de un determinado marco a las dilataciones y a los aplastamientos térmicos/os de la pieza metálica que las lleva.

En particular en los casos de las piezas metálicas empleadas en la industria de tratamiento de vidrio se han de aceptar frecuentes variaciones de las temperaturas y las dilataciones térmicas vinculadas con ellas. A la elección del material utilizado para la capa protectora le corresponde por lo tanto una importancia especial, con el fin de resolver de una manera óptima la misión que constituye el fundamento del invento.

Son ventajosos unos procedimientos, en los cuales la pieza metálica provista de una capa protectora es revestida con un material cerámico, o la pieza metálica revestida con una capa protectora es rodeada con un revestimiento de mampostería cerámica o con un aislamiento térmico.

De acuerdo con una variante conforme al invento, se utilizan para la capa protectora un vidrio, un vidrio para soldadura, un vidrio compuesto o un material vitrocerámico, cuya temperatura de liquidus está situada por encima de la temperatura de funcionamiento de la pieza metálica que se ha de revestir.

Las capas que se han de cristalizar se componen entonces en primer lugar de un vidrio líquido, cuya temperatura de liquidus, como se ha mencionado, está situada por encima de la temperatura de funcionamiento de la pieza metálica, por lo que después de varios/as días o semanas se forma un cuerpo de vidrio total o parcialmente cristalizado, que confiere una estabilidad adicional a la pieza metálica revestida. En el caso de que durante el funcionamiento de una pieza metálica revestida o envuelta de esta manera resulten en la envoltura por carga mecánica o por otras influencias unas grietas, éstas se pueden reparar de nuevo en un breve período de tiempo a causa de la fase de vidrio todavía presente en parte, por lo que se conserva ampliamente de una manera permanente la pretendida impermeabilidad a los gases de la capa protectora. En este caso la fase de vidrio capaz de fluir se extiende por encima de los sitios abiertos de la capa protectora dañada y repara de nuevo las grietas en la capa protectora.

El material, sin embargo, puede tener también una temperatura de liquidus situada por debajo de la temperatura de funcionamiento, debiendo en este caso la pieza metálica ser mantenida estable en su forma. Esta variante tiene la ventaja de que las piezas metálicas siempre están cerradas herméticamente mediante vidrio líquido. Sin embargo, debe estar garantizado que la capa protectora líquida no ataque al aislamiento térmico a base de un material cerámico, que eventualmente está en contacto directo con ella, de una manera tan fuerte que se perjudiquen el efecto aislante y

ES 2 284 708 T3

la función sustentadora del material cerámico. Esto se puede evitar mediante una elección apropiada del material de revestimiento y del material aislante.

5 La temperatura de funcionamiento de la pieza metálica que se ha de revestir y las propiedades, dependientes de la temperatura, del vidrio que forma la capa protectora, han de adaptarse preferiblemente unas a otras. En el caso de piezas componentes que no se encuentren en funcionamiento, la capa protectora no debe indispensablemente garantizar la selladura hermética, idealmente estanca a los gases, de la pieza metálica. Es decisivo solamente el hecho de que la capa protectora aplicada, en el caso de un uso conforme a las especificaciones de la pieza componente, o eventualmente en el de un tratamiento térmico realizado adicionalmente, cumpla la misión conforme al invento que se presenta como su fundamento y forme una capa protectora esencialmente estanca a los gases.

15 Es recomendable la realización del procedimiento, en la que la capa protectora aplicada tiene un grosor de por lo menos 0,02 mm y que preferiblemente está situado entre 1 y 10 mm. Han de preferirse unas variantes del procedimiento, en las que el material empleado presenta una viscosidad de 10 a 10^8 dPas, que de manera preferida está situada entre 10^2 y 10^6 dPas. El fundamento de esta característica especial del procedimiento es que la viscosidad del vidrio, en el que se debe impedir la formación de burbujas de O_2 , está situada por regla general en el intervalo de 10 a 10^8 dPas, preferiblemente entre 10^2 y 10^6 dPas, y ha de escogerse para la selladura preferiblemente un material con la misma viscosidad. Una razón adicional ha de verse en el hecho de que el material de revestimiento no debe ser ni demasiado líquido ni demasiado viscoso. Por una parte, el metal debe ser mojado totalmente por el vidrio que forma el revestimiento, teniendo el vidrio que ser tan líquido que él, para la hermetización, se desparrame sobre la pieza metálica y forme una capa protectora cerrada. Por otro lado, sin embargo, el vidrio no debe ser tan poco viscoso que pase a través de juntas y rendijas de un aislamiento eventualmente existente o, que, a causa de su baja viscosidad, disuelva o dañe por ejemplo al aislamiento cerámico eventualmente presente.

25 Conforme al invento se consiguen muy buenos resultados en la disminución de la formación de burbujas, cuando para la capa impermeable para H_2 o para H_2 y O_2 se utiliza el mismo vidrio que en la masa fundida, que se calienta, transporta, acondiciona, o transforma o conforma para dar un producto terminado, con ayuda de esta pieza metálica.

30 Es recomendable una variante del procedimiento, en la que la pieza metálica que se ha de revestir es provista, por la cara que se ha de revestir, de un revestimiento aislante, de tal manera que se produce un espacio hueco o una rendija entre la superficie que se ha de revestir y el revestimiento aislante, y el espacio hueco, así formado, es llenado con el material utilizado para revestimiento, y el material se funde por introducción de una temperatura suficientemente alta, realizándose que el material entonces presente en estado viscoso moja totalmente a la superficie que se ha de revestir y forma una capa protectora.

35 Se ha manifestado como favorable un procedimiento en el que entre el aislamiento y la superficie que se ha de revestir se forma un espacio hueco, cuya rendija tiene una anchura entre 1 y 10 mm. La anchura de esta rendija puede ser también más amplia, de un modo condicionado por el empleo. Usualmente, el espacio hueco es llenado con trozos de vidrio o con arena gruesa de vidrio o con un polvo de vidrio, que se funde en el caso de una temperatura suficientemente alta y de esta manera moja a la pieza metálica desde fuera con vidrio líquido, que posteriormente puede separarse eventualmente por cristalización. Al fundir, los trozos de vidrio o la arena gruesa de vidrio se reponen posteriormente hasta que el espacio hueco se llene y la pieza metálica sea mojada totalmente con vidrio.

45 Una segunda variante del procedimiento conforme al invento está caracterizada porque la capa protectora es colocada por proyección con llama o con plasma de materiales cerámicos, en particular de polvos, con o sin partículas de vidrio. Mediante incorporación de partículas de vidrio, los poros abiertos de la capa cerámica son cerrados. Las grietas formadas como consecuencia de la fluctuación de la temperatura o de la sollicitación mecánica, se pueden reparar de nuevo.

50 El material utilizado en el caso de este procedimiento para la capa protectora, es adaptado en lo posible al material de la pieza metálica que se ha de revestir, en lo que se refiere a su dilatación térmica.

55 Además, se ha de mencionar una variante del procedimiento, en la que la colocación de la capa protectora se efectúa por extensión con brocha de una masa pastosa, siendo sometida esta masa pastosa, después de la aplicación sobre la superficie que se ha de revestir, a un tratamiento térmico, de tal manera que ella se caliente en una medida tan alta hasta que se forme un esmalte vítreo, en lo esencial estanco a los gases. La capa protectora así producida puede permanecer vítrea o muy viscosa, de modo dependiente de la composición seleccionada de la masa pastosa, o puede separarse total o parcialmente por cristalización. La masa pastosa puede ser mezclada también con arena gruesa o polvo de vidrio, de manera tal que después de un tratamiento térmico se forme una capa de vidrio.

60 Es especialmente recomendable una variante del procedimiento, en la que una arena gruesa de vidrio utilizada para la capa protectora, que de manera preferida tiene un tamaño de granos < 1 mm, es mezclada con una masa cerámica de relleno y esta mezcla se aplica sobre la superficie de una pieza metálica que se ha de revestir. En este caso, la masa de relleno forma un entramado sustentador sólido y firme para la pieza metálica revestida y la arena gruesa de vidrio toma a su cargo la función hermetizadora, al llenar ella los espacios huecos y cerrar los poros abiertos de la masa cerámica de relleno. De manera preferida, la arena gruesa de vidrio, utilizada para la capa protectora, se mezcla con la masa cerámica de relleno en una relación de 20:1 a 1:20, en particular de 10:1 a 1:10.

ES 2 284 708 T3

Preferiblemente, entran en cuestión unos tipos de vidrios que no atacan y/o no funden a la masa cerámica o a la masa de relleno que se utiliza. De esta manera se garantiza que la masa cerámica retenga una resistencia mecánica y un efecto sustentador suficientemente grandes. Se han de preferir por lo tanto unos tipos de vidrios con una proporción solamente pequeña de agentes fundentes o, en lo posible, sin ningún agente fundente. Entre los agentes fundentes se cuentan en este contexto, entre otros, unos componentes tales como flúor o los óxidos de boro y metales alcalinos.

Como material para contacto o como aditivo a los vidrios, que se utilizan para el revestimiento de las piezas metálicas, se han de preferir especialmente aquellos tipos de materiales cerámicos y de materiales refractarios que se emplean para el revestimiento de cubas de fusión. Estos materiales no solamente soportan las altas temperaturas sino también el ataque por vidrios fundidos, de una manera óptima y lo mayor que sea posible. De modo muy especial son apropiados para esto ciertos materiales cerámicos o refractarios moldeados por colada a partir de masas fundidas sobre la base de SiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 a solas o combinaciones de los mismos. Los ladrillos refractarios de este tipo, moldeados por colada a partir de masas fundidas, son conocidos p.ej. como AZS o como ladrillos con alto contenido de zirconio o como silicato de zirconio, y se encuentran en el comercio en esta forma. Pueden estar contenidos también MgO , CaO , P_2O_5 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 y otros componentes. En particular, los materiales moldeados por colada a partir de masas fundidas son muy estancos y están exentos de poros abiertos.

A la arena gruesa de vidrio destinada a rellenar la rendija entre la pieza metálica y el aislamiento, y el revestimiento impermeable para H_2 o para H_2 y O_2 se le pueden añadir granos molidos de manera más o menos gruesa y gravilla triturada a base de estos materiales, sin correr el peligro de que éstos sean disueltos por el vidrio. Los componentes cerámicos, sólidos o moldeados por colada a partir de masas fundidas, de este revestimiento proporcionan sostén y apoyo a la pieza metálica revestida, en particular cuando la distribución de tamaños de granos de estos componentes sólidos se escoge de tal manera que el diámetro de los granos mayores de la gravilla triturada sea precisamente tan grande como la rendija existente entre la pieza metálica y el aislamiento.

Algunos ejemplos conformes al invento para materiales utilizados se recopilan en forma de tabla a continuación, siendo los datos valores en tantos por ciento en peso (% en peso).

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 284 708 T3

	Vidrio 1	Vidrio 2	Vidrio 3	Vidrio 4	Vidrio 5	Masa de relleno 1	Masa de relleno 2	Material cerámico 1	Material cerámico 2	Material cerámico 3
SiO ₂	60	61	81	75	69	0,5	100	64	15-100	1-100
Al ₂ O ₃	14	16,5	2	5,3	4	95	-	31	0-75	0-95
B ₂ O ₃	4,5	0,5	13	10,5	1	-	-	-	-	-
BaO	9	8	-	0,6	2	-	-	-	-	-
CaO	10	13	-	1,4	5	4	-	-	< 1	-
MgO	2,5	< 0,5	-	-	3	-	-	1	0-5	-
ZrO ₂	-	1	-	-	-	-	-	-	-	0-99
Er ₂ O	< 0,1	< 0,1	4	7	16	0,5	-	2	0-2	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-0,95
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	1	0-2	0-3
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	1	0-2	0-3
Flúor	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-

ES 2 284 708 T3

La viscosidad del vidrio escogido como aditivo para el material cerámico está adaptada preferiblemente a la temperatura de funcionamiento de la pieza componente que se ha de revestir, de manera tal que los componentes de vidrio añadidos se fundan, mojen a la pieza componente y garanticen una segura hermetización.

- 5 Son ventajosos unos procedimientos en los cuales una masa cerámica utilizada para la capa protectora es complementada por adición de trozos de vidrio, arena gruesa de vidrio o polvo de vidrio y esta mezcla se aplica sobre la superficie que se ha de revestir de la pieza metálica que se ha de revestir.

10 En el caso de otra variante del procedimiento, los trozos de vidrio o la arena gruesa de vidrio se ponen en contacto con la superficie que se ha de revestir, con ayuda de una esterilla de fibras aislantes cerámicas enrollada en torno a la pieza metálica que se ha de revestir, realizándose que los trozos de vidrio o la arena gruesa de vidrio que se han colocado de esta manera entre la esterilla aislante y la superficie que se ha de revestir, se sinterizan en común por introducción de una temperatura suficientemente alta, se funden, mojan al metal y forman una capa protectora cerrada.

15 Una variante adicional del procedimiento está caracterizada por el hecho de que, en primer lugar, se aplica una capa oxidica porosa mediante un procedimiento de proyección térmica y, a continuación, sobre esta capa se aplica una pasta, que se compone hasta en 80% en peso de un polvo de vidrio o de un polvo de material vitrocerámico, realizándose que por calentamiento de la pieza componente así revestida a unas temperaturas situadas por encima de la temperatura de reblandecimiento del vidrio o del polvo del material vitrocerámico, la porosidad abierta en la zona
20 próxima a la superficie de la capa inyectada, se infiltra con vidrio y se cierra.

Una variante adicional del procedimiento está caracterizada porque una capa oxidica es aplicada mediante proyección con plasma o proyección con llama, teniendo ésta de manera preferida un grosor de 20 μm a 1.000 μm y estando compuesta sobre la base de óxido de aluminio, óxido de zirconio, óxido de titanio o de una espinela. Se han
25 manifestado como favorables unas variantes de procedimiento en las cuales se aplica una capa oxidica que tiene una porosidad de 5% a 20% y unos procedimientos en los cuales la superficie que se ha de revestir ha sido tratada con chorros de arena o con chorros de bolas para conseguir la mejor adherencia de la capa oxidica.

Es conforme al invento la utilización de las piezas metálicas revestidas para la fusión de vidrio, el transporte de vidrio, el acondicionamiento de vidrio, la homogeneización de vidrio y el tratamiento o respectivamente la conformación de vidrio.

30 El dispositivo conforme al invento se explica a continuación con mayor detalle y con ayuda de un dibujo y de Ejemplos. El dibujo se compone de la Figura 1 y de la Figura 2. Muestran:

35 La Figura 1 un tubo de platino que conduce el vidrio, provisto de una capa protectora, en una sección transversal, en particular en una sección transversal a través de un canal de Danner con elementos de sustentación,

40 la Figura 2 muestra una aguja de Vello cortada en dirección longitudinal.

La Figura 1 muestra en sección transversal un tubo de platino (1) que conduce el vidrio. El tubo de platino (1) que conduce el vidrio ha sido provisto preferiblemente, con ayuda de una de las variantes de procedimiento que arriba se han descrito, de una capa protectora (2), que llena un espacio hueco (2'). Toda la pieza componente, que se compone del tubo de platino (1) que conduce el vidrio y de la capa protectora (2) aplicada sobre éste, está empotrada en un
45 aislamiento a base de un material cerámico (3). Este aislamiento (3) se compone por regla general de un revestimiento de mampostería que, aparte de su función sustentadora, produce un aislamiento (3) calorífugo.

Se muestra en particular un canal de Danner (1) con elementos de sustentación (10). El canal de Danner (1) tiene varios elementos de sustentación (10). Los elementos de sustentación (10) están colocados entre el canal de Danner (1) y el aislamiento (3). Entre los elementos de sustentación (10) están previstos unos orificios suficientemente grandes, como para que el vidrio pueda fluir sin obstáculos y el aire se pueda sacar a presión. Los elementos de sustentación (10) se pueden componer de un metal o de un material cerámico. Finalmente, se muestra un orificio (11) de llenado para el vidrio utilizado para el revestimiento.

55 La Figura 2 muestra una aguja de Vello (4) en una sección longitudinal. Sobre el vástago y el núcleo (8), en cuyo centro está dispuesto el canal (5) para aire de soplado, se ha aplicado, mediando utilización de una de las variantes de procedimiento arriba descritas, una capa protectora (7) en lo esencial estanca a los gases, sobre la cual se sitúa a su vez el revestimiento de platino (6), que es conocido en agujas de Vello (4) convencionales. La aguja de Vello (4) es un ejemplo de una pieza componente cargada desde el exterior con una masa fundida de vidrio. De modo correspondiente,
60 esta pieza componente no ha sido provista por la cara exterior de una capa protectora (2) -tal como el tubo de platino (1) que conduce el vidrio, mostrado en la Figura 1- sino que lo ha sido por la cara interior que, en el caso de la aguja de Vello (4), constituye la cara apartada de la superficie cargada con la masa fundida de vidrio, y por consiguiente es la cara que se ha de revestir. La aguja de Vello (4) está provista junto a uno de sus extremos de una hermetización (9), para que no pueda fluir hacia fuera la capa protectora (7) que está presente en una forma más o menos viscosa.

65 Al realizar la producción de la aguja de Vello (4), la capa protectora, como ya se ha mencionado, es aplicada primeramente sobre el vástago y el núcleo (8). En este contexto se debe garantizar, en cualquier caso, que el revestimiento de platino (6) situado sobre la capa protectora (7), después de un tratamiento térmico o durante el funcionamiento de

la aguja de Vello (4), sea mojado y rodeado por la capa protectora (7), y por consiguiente sea sellado en lo esencial de un modo estanco a los gases, al fundirse la capa o por tener la propiedad de fluidez necesaria para la mojadura del revestimiento de platino (6).

5 Ejemplos

Constitución

En un canal de Danner a base de una aleación de platino con un diámetro de 110 mm, el vidrio N° 4 (véase la Tabla) se acondicionó a una temperatura de 1.250°C para el proceso de estiramiento de tubos. El canal de platino había sido aislado térmicamente con un material cerámico de SiO₂ y se había emparedado de tal manera que en torno al tubo de platino existía una rendija de aproximadamente 1 cm, estando apoyado el tubo de platino en la mitad inferior con muchos pequeños distanciadores cerámicos.

15 Ejemplo comparativo 1

Tubo de platino con entrada de aire

La cara exterior del tubo de platino que conduce el vidrio se sometió primeramente a la entrada de aire. En este caso se estableció, de acuerdo con los criterios de clasificación condicionados por la calidad, una pérdida de producción de aproximadamente 40%, que había sido causada por burbujas. Con el fin de poder determinar el contenido de gas de las burbujas, a la salida del canal de Danner se tomaron muestras de vidrio, las burbujas contenidas en ella se separaron en el laboratorio y se rompieron en un cromatógrafo de gases. Se determinó la composición de los gases contenidos en las burbujas. El contenido de la mayor parte de las burbujas se componía de O₂ puro. Esto es un indicio inequívoco de que estas burbujas se han formado por vía electroquímica en la interfase entre el platino y la masa fundida de vidrio, y podían tener una antigüedad de solamente unos pocos minutos. En caso contrario se hubieran tenido que detectar además otros gases, tales como p.ej. SO₂, N₂ o CO₂.

Ejemplo comparativo 2

30 *Tubo de platino con hidrógeno*

Por introducción de un gas de formación débil, que se componía de N₂ y muy poca cantidad de H₂, se pudo reprimir eficazmente la formación de burbujas que contenían O₂ en la interfase con el platino, tal como se describe en el documento US-A-5.785.726. En muestras de vidrio tomadas desde la salida del canal de Danner, ya no se pudieron detectar burbujas algunas, que contuviesen 100% de O₂. Se encontraron solamente unas burbujas, cuyo contenido de gas indicaba que éstas se habían formado en la cuba de fusión y no habían sido expulsadas totalmente desde el vidrio al refinar. En lo esencial, estas burbujas contenían SO₂, N₂ y CO₂. La pérdida de producción debida a las burbujas retrocedió hasta una magnitud normal de 3-5%.

Las desventajas de este procedimiento consisten en que éste ni está exento de trabajos de conservación ni tampoco es barato. La presión parcial de H₂ en el gas de barrido se debe medir permanentemente por medición del potencial redox junto al platino y se debe regular a través de la presión parcial de H₂ en el gas de barrido. En caso contrario existe el peligro de que el efecto reductor de la cantidad de O₂ en el vidrio no sea suficiente para la represión de las burbujas de O₂ formadas electroquímicamente, o de que mediante una reducción excesiva el platino se deteriore y se fragilice, lo cual tendría como consecuencia la construcción renovada del canal de Danner de platino.

Ejemplo comparativo 3

50 *Tubo de platino con vapor de agua*

En un segundo ensayo se condujo aire que contenía vapor de H₂O a través de la rendija 2 (Fig. 1) entre el platino 1 y el aislamiento cerámico 3, siendo conducida la corriente de aire a través de un recipiente con agua, que se había calentado a 70°C, y enriqueciéndose de esta manera con vapor de agua. Con este procedimiento, la pérdida de producción debida a las burbujas se pudo disminuir hasta aproximadamente un 5% y se pudo reprimir eficazmente la formación electroquímica de burbujas de O₂. El procedimiento, sin embargo, tiene de nuevo la desventaja de que no está exento de trabajos de conservación, y de que se debe regular la presión parcial de H₂O en el gas de barrido.

Ejemplo

60 *Tubo de platino con revestimiento de vidrio*

En un tercer ensayo, junto al mismo canal de Danner de platino, el espacio hueco situado en torno al tubo de platino se barrió primeramente con aire sin la adición de H₂ ni de vapor de H₂O. Se formaron inmediatamente de nuevo burbujas que contenían O₂ en la interfase entre el platino y la masa fundida de vidrio, lo cual conducía a un rápido aumento de la pérdida de producción causada por las burbujas, según el Ejemplo comparativo 1. Después de esto, el canal de Danner de platino de acuerdo con este invento fue sellado con una capa de vidrio que tenía un grosor de 1 cm. El revestimiento se efectuó por introducción de trozos del vidrio N° 4 a través de varios orificios

ES 2 284 708 T3

existentes en el aislamiento cerámico, que habían sido previstos precisamente para esto. Los trozos se fundieron de una manera inmediata a la temperatura de funcionamiento de 1.250°C y la masa fundida de vidrio resultante en tal caso se desparramó en el espacio hueco 2 entre el tubo de platino y el aislamiento cerámico, desprendiéndose el aire a través del orificio de llenado. De esta manera se introdujeron tantos trozos hasta que se hubo llenado el espacio hueco en torno al tubo de platino y se hubo mojado totalmente con vidrio el tubo de platino por la cara exterior, y se formó una capa de vidrio con un grosor de 1 cm. La pérdida de producción disminuyó inmediatamente a un 3-5%, siendo debido este nivel solamente a las burbujas que se habían arrastrado desde la cuba. El producto de vidrio fabricado no tenía por su parte burbujas con un contenido de O_2 , lo cual fue comprobado mediante la determinación por cromatografía de gases del contenido gaseoso de un número representativo de burbujas.

El canal de Danner de platino, así revestido, se hizo funcionar de un modo continuo durante un período de tiempo de dos semanas. De esta manera se pudo comprobar inequívocamente el efecto confiable del revestimiento. Este procedimiento ya no tenía las desventajas de los dos métodos arriba descritos, en los cuales se había barrido con un gas de formación débil o con un aire enriquecido con vapor de H_2O . La ventaja del dispositivo conforme al invento consiste en que éste está totalmente exento de trabajos de conservación, no necesita ninguna regulación, no es peligroso para el platino, no causa costos de funcionamiento de ningún tipo y reprime de una manera confiable la formación de burbujas con un contenido de O_2 . Por medio de la capa de vidrio con un grosor de 1 cm, con la que estaba rodeado el tubo de platino, se reprimió la difusión de H_2 desde el vidrio transportado en el canal de platino, a través del platino, y se reprimió de una manera eficaz la disociación electroquímica de agua en el vidrio. El dispositivo conforme al invento se utiliza muy ventajosamente para el procedimiento conforme al invento.

REIVINDICACIONES

1. Pieza de metal noble revestida en algunas zonas para su utilización en la fabricación de vidrio, en la que una zona no revestida de la pieza de metal noble está en contacto con una masa fundida de vidrio, que por el lado apartado de la masa fundida de vidrio tiene una capa impermeable para H_2 o para H_2 y O_2 , la cual

- tiene un grosor de capa mayor o igual que 1 mm,

- es estable térmicamente,

- es elástica, líquida o sólida, y

- contiene por lo menos un vidrio, o una mezcla de vidrios, un material total o parcialmente cristalizado o un material cerámico.

2. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con la reivindicación 1, conteniendo la capa impermeable para H_2 o para H_2 y O_2 por lo menos un vidrio con la composición:

SiO_2	40 a 99 % en peso
Al_2O_3	1 a 30 % en peso
B_2O_3	0 a 30 % en peso
BaO	0 a 15 % en peso
CaO	0 a 20 % en peso
MgO	0 a 8 % en peso
ZrO_2	0 a 5 % en peso
ΣR_2O	0 a 25 % en peso
P_2O_5	0 a 10 % en peso
Cr_2O_3	0 a 3 % en peso
TiO_2	0 a 10 % en peso
Fe_2O_3	0 a 10 % en peso
ZnO	0 a 5 % en peso
MnO	0 a 10 % en peso
SrO	0 a 10 % en peso
PbO	0 a 70 % en peso
Flúor	0 a 1 % en peso

siendo ΣR_2O la suma de todos los óxidos de metales alcalinos, en particular la suma de Li_2O , Na_2O , K_2O y Cs_2O .

ES 2 284 708 T3

3. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, conteniendo la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ por lo menos un vidrio con la composición:

SiO ₂	55 a 70 % en peso
Al ₂ O ₃	10 a 30 % en peso
B ₂ O ₃	0 a 15 % en peso
BaO	5 a 15 % en peso
CaO	3 a 15 % en peso
MgO	0 a 8 % en peso
SrO	0 a 10 % en peso
ZrO ₂	0 a 2 % en peso
Σ R ₂ O	0 a 5 % en peso
P ₂ O ₅	0 a 10 % en peso
Cr ₂ O ₃	0 a 1 % en peso
TiO ₂	0 a 1 % en peso
Fe ₂ O ₃	0 a 1 % en peso
ZnO	0 a 1 % en peso

siendo Σ R₂O la suma de todos los óxido de metales alcalinos, en particular la suma de Li₂O, Na₂O, K₂O y Cs₂O.

ES 2 284 708 T3

4. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, conteniendo la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ por lo menos un vidrio con la composición:

SiO ₂	70 a 85 % en peso
Al ₂ O ₃	1 a 8 % en peso
B ₂ O ₃	5 a 25 % en peso
BaO	0 a 5 % en peso
CaO	0 a 3 % en peso
MgO	0 a 3 % en peso
ZrO ₂	0 a 2 % en peso
Σ R ₂ O	3 a 15 % en peso
P ₂ O ₅	0 a 2 % en peso
Cr ₂ O ₃	0 a 2 % en peso
TiO ₂	0 a 6 % en peso
MnO	0 a 6 % en peso
Fe ₂ O ₃	0 a 5 % en peso
ZnO	0 a 2 % en peso
Flúor	0 a 0,5 % en peso

siendo Σ R₂O la suma de todos los óxidos de metales alcalinos, en particular la suma de Li₂O, Na₂O, K₂O y Cs₂O.

ES 2 284 708 T3

5. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, conteniendo la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ por lo menos un vidrio con la composición:

SiO ₂	65 a 75 % en peso
Al ₂ O ₃	2 a 6 % en peso
B ₂ O ₃	0 a 3 % en peso
BaO	0 a 5 % en peso
CaO	2 a 7 % en peso
MgO	0 a 5 % en peso
ZrO ₂	0 a 1 % en peso
Σ R ₂ O	10 a 20 % en peso
P ₂ O ₅	0 a 5 % en peso
Cr ₂ O ₃	0 a 1 % en peso
TiO ₂	0 a 1 % en peso
Fe ₂ O ₃	0 a 5 % en peso
Flúor	0 a 1 % en peso
ZnO	0 a 1 % en peso

siendo Σ R₂O la suma de todos los óxidos de metales alcalinos, en particular la suma de Li₂O, Na₂O, K₂O y Cs₂O.

ES 2 284 708 T3

6. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, conteniendo la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ por lo menos un vidrio con la composición:

5	SiO ₂	55 a 75 % en peso
	Al ₂ O ₃	15 a 25 % en peso
10	B ₂ O ₃	0 a 3 % en peso
	BaO	0 a 5 % en peso
15	ZnO	0 a 3 % en peso
	MgO	0 a 2 % en peso
20	ZrO ₂	0 a 3 % en peso
	Σ R ₂ O	1 a 7 % en peso
25	P ₂ O ₅	0 a 5 % en peso
	Cr ₂ O ₃	0 a 1 % en peso
30	TiO ₂	0 a 5 % en peso
35	Fe ₂ O ₃	0 a 5 % en peso

siendo Σ R₂O la suma de todos los óxidos de metales alcalinos, en particular la suma de Li₂O, Na₂O, K₂O y Cs₂O.

40 7. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6, componiéndose la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ del mismo vidrio que se funde, transporta, acondiciona o trata con ayuda de la pieza metálica.

45 8. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 7, teniendo la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ un grosor de 1 a 10 mm.

9. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 8, teniendo el material empleado para la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ una viscosidad de 10 a 10⁸ dPas, de manera preferida de 10² a 10⁶ dPas.

50 10. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 9, conteniendo la capa impermeable para H₂ o para H₂ y O₂ una composición con una arena gruesa de vidrio que tiene un tamaño de granos < 10 mm, de manera preferida < 1 mm, y con una masa cerámica.

55 11. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 10, que contiene por lo menos un metal tomado entre el grupo formado por rodio, iridio, paladio o platino, o una aleación o un compuesto con por lo menos uno de estos metales o con oro o con metales nobles estabilizados de grano fino.

60 12. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 11, siendo ésta un dispositivo o una disposición para el acondicionamiento, la homogeneización, la distribución, el calentamiento o la conformación de vidrio fundido.

13. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 12, teniendo ésta uno o varios elementos de sustentación.

65 14. Pieza de metal noble revestida de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 13, conteniendo el material que se ha de revestir una arena gruesa de vidrio o trozos de vidrio así como gravilla triturada y granos de material cerámico o un material sólido moldeado por colada a partir de una masa fundida.

ES 2 284 708 T3

15. Procedimiento para el revestimiento de piezas de metales nobles en una masa fundida de vidrio y para la producción de vidrio de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la pieza de metal noble que se ha de revestir es provista, por la cara que se ha de revestir, de un revestimiento aislante, de tal manera que resulta un espacio hueco entre la superficie que se ha de revestir y el revestimiento aislante, se llena el espacio hueco con el material utilizado para el revestimiento y el material se introduce en estado fundido a una temperatura suficientemente alta.

16. Procedimiento para el revestimiento de piezas de metales nobles en una masa fundida de vidrio y la producción de vidrio de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que un material cerámico se muele, se mezcla con arena gruesa de vidrio o polvo de vidrio, se prensa y sinteriza para dar una pieza moldeada, la pieza de metal noble, por el lado apartado de la masa fundida de vidrio, se reviste con la pieza moldeada sinterizada y a una temperatura suficientemente alta el vidrio añadido al material cerámico se licua, y la pieza de metal noble se moja.

17. Procedimiento para el revestimiento de piezas de metales nobles en una masa fundida de vidrio y en la producción de vidrio de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la distribución de tamaños de granos de la gravilla triturada y los granos de material cerámico o el material refractario moldeado por colada a partir de una masa fundida se escoge de tal manera que el diámetro de los granos mayores es tan grande como el diámetro del espacio hueco entre la superficie que se ha de revestir y el revestimiento aislante.

18. Utilización de las piezas de metales nobles revestidas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 14, en la fusión de vidrio, el transporte de vidrio, el acondicionamiento de vidrio, la homogeneización de vidrio y el tratamiento de vidrio.

19. Utilización de las piezas de metales nobles revestidas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 14 para la producción de dispositivos y disposiciones a base de piezas de metales nobles para el acondicionamiento, la homogeneización, la distribución, el calentamiento y la conformación de vidrio fundido.

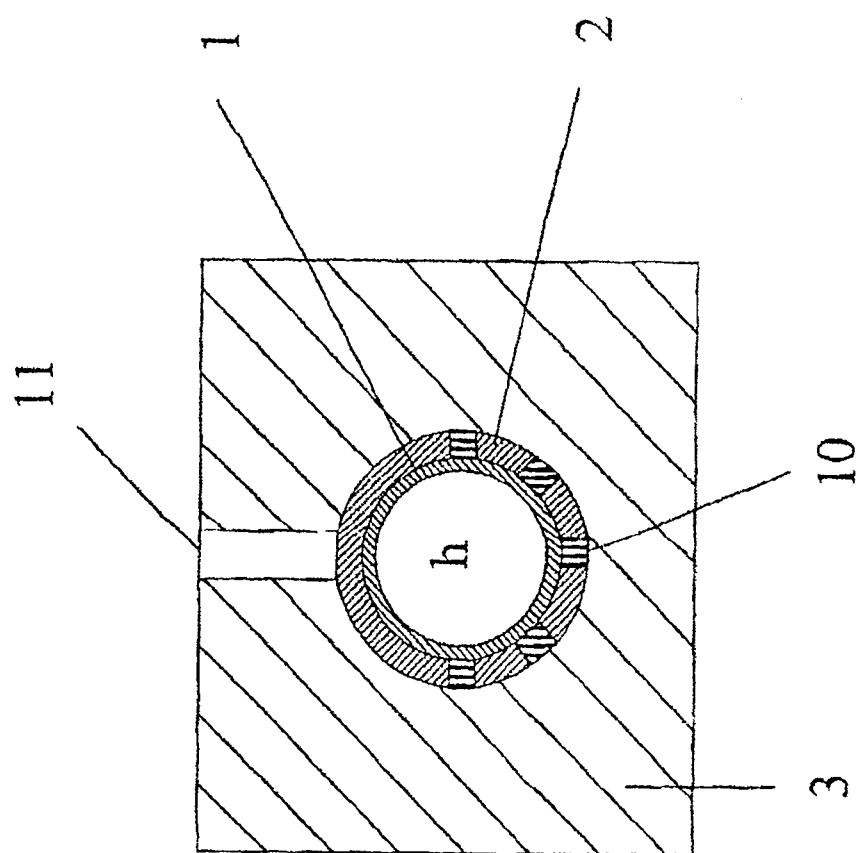


Figura 1

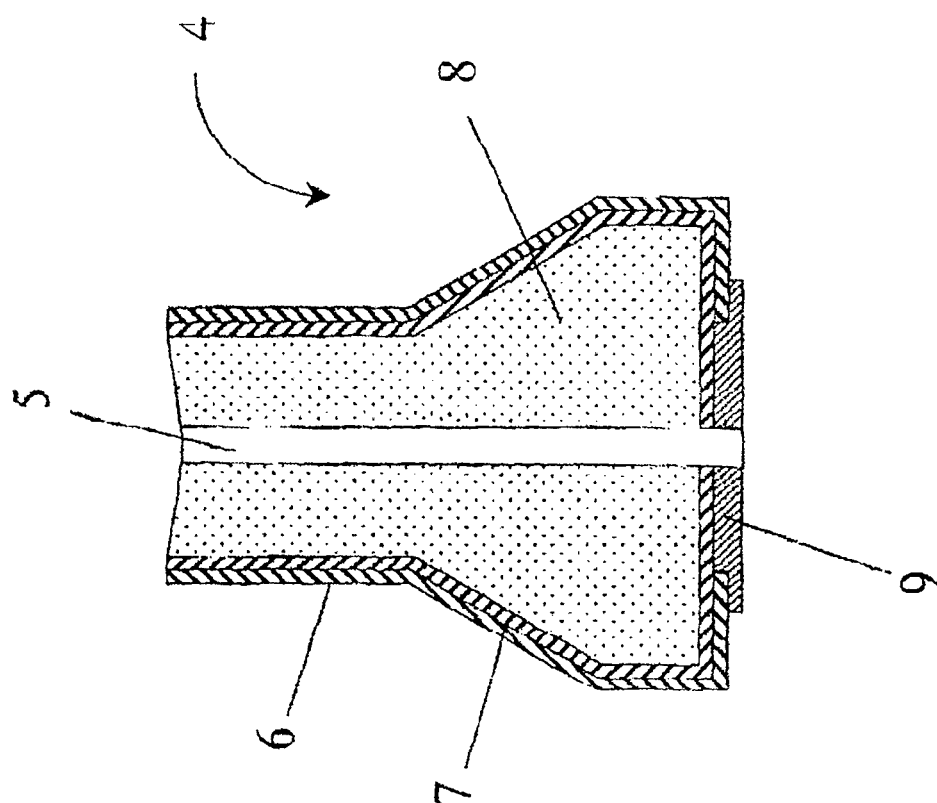


Figura 2