



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 285 339**

51 Int. Cl.:

C25C 3/08 (2006.01)

F27D 23/04 (2006.01)

C22B 9/05 (2006.01)

C22B 21/06 (2006.01)

C04B 41/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04027040 .7**

86 Fecha de presentación : **06.12.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1508762**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2005**

54 Título: **Material refractario para su utilización a altas temperaturas.**

30 Prioridad: **09.12.1999 WO PCT/IB99/01982**
25.10.2000 WO PCT/IB00/01551

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: **MOLTECH Invent S.A.**
6, rue Adolphe Fisher
1520 Luxembourg, LU

72 Inventor/es: **Nguyen, Tinh T.;**
Duruz, Jean-Jacques y
De Nora, Vittorio

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

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

Material refractario para su utilización a altas temperaturas.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a componentes fabricados en un material refractario o recubiertos por el mismo, para su utilización a altas temperaturas, particularmente bloques de cátodos de celdas para la electrólisis de aluminio a partir de alúmina disuelta en un electrolito fundido basado en criolita, electrodos de hornos de arco para fabricar acero y componentes de aparatos de purificación de metal fundido.

Antecedentes de la invención

Los materiales carbonosos son materiales importantes de ingeniería utilizados en diversas aplicaciones, tales como fuselajes de aviones, electrodos, elementos de calentamiento, materiales estructurales, toberas de cohetes, crisoles metalúrgicos, árboles de bombas, fijaciones de hornos, cubetas de sinterización, susceptores de hornos de inducción, coquillas de moldeo continuo, lingoteras, recipientes y moldes de extrusión, intercambiadores de calor, ánodos, aislamientos de alta temperatura (grafito poroso), difusores de gas, materiales estructurales aeroespaciales, soportes, substratos en industria electrónica, fijaciones de soldadura y de junta, moldes para muelas de diamante, toberas, moldes de vidrio, etc. Aunque los materiales carbonosos exhiben propiedades que los hacen útiles para las aplicaciones mencionadas anteriormente, la resistencia a la oxidación es una propiedad que ha limitado la utilización de dichos materiales. En consecuencia, se están realizando grandes esfuerzos para mejorar la resistencia a la oxidación de este tipo de materiales.

Los procedimientos tradicionales de protección de materiales carbonosos han incluido el depósito de capas adherentes y altamente continuas de materiales, tales como carburo de silicio, o metales, tales como aluminio. Habitualmente, el depósito de dichos materiales se ha llevado a cabo mediante técnicas tales como depósito en fase vapor (tanto PVD como CVD), o mediante procedimientos electroquímicos. El depósito en fase vapor es un proceso extremadamente lento y costoso y, además, no puede aplicarse para piezas grandes, tales como electrodos. También se conoce el procedimiento de pulverización en plasma de alúmina/aluminio sobre las paredes de ánodos de carbono utilizados como ánodos para la electroobtención de aluminio, pero resulta un procedimiento de recubrimiento costoso. Otras técnicas, tales como los procedimientos electroquímicos, están limitadas por el tipo de materiales que pueden aplicarse como recubrimiento, y también en este caso pueden darse limitaciones de tamaño.

Diversos tipos de capas de TiB_2 o RHM aplicadas a substratos de carbono han fracasado debido a una mala adherencia y a diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre el material de diboruro de titanio y el substrato de carbono.

Recientemente, se han utilizado con éxito recubrimientos protectores de material duro refractario, aplicados a partir de una suspensión, en componentes de carbono, particularmente cátodos de celdas de producción de aluminio. Dichas suspensiones se han dado a conocer en la patente USA Nº 5.364.513 (Sekhar/de Nora).

La patente USA Nº 5.651.874 (de Nora/Sekhar) describe un componente con contenido en carbono de una celda para la producción de aluminio mediante la electrólisis de alúmina disuelta en un electrolito fundido basado en criolita, estando protegido dicho componente de la celda frente a ataques por parte de componentes líquidos y/o gaseosos del electrolito o de productos producidos durante el funcionamiento de la celda mediante un recubrimiento de boruro metálico duro y refractario en forma de partículas y un enlace coloide aplicado a partir de una suspensión del boruro en un portador coloidal que comprende, como mínimo, un producto seleccionado entre alúmina, sílica, itria, óxido de cerio, óxido de torio, zirconia, magnesia, óxido de litio, monofosfato de aluminio o acetato de cerio coloidales.

La patente USA Nº 5.728.466 (Sekhar/de Nora) da a conocer un cátodo de carbono para la electroobtención de aluminio, en el que se dispone una superficie dura mediante la adición a la superficie del cátodo de carbono de una capa que contiene boruro metálico duro y refractario en forma de partículas y un aglutinante coloidal que, cuando se calienta el cátodo de carbono, reacciona con el boruro metálico duro y refractario y con el carbono presente en el cátodo o en una atmósfera que contiene carbono.

Objetos de la invención

Un objeto de la invención consiste en dar a conocer un componente compuesto o recubierto por un material refractario que es resistente a entornos agresivos y puede ser utilizado en celdas de electroobtención de aluminio, hornos de arco para tratar acero, aparatos para tratar metal fundido y en otras aplicaciones a alta temperatura.

Un objeto principal de la invención consiste en dar a conocer recubrimientos de material duro refractario a efectos de proteger componentes de carbono u otros materiales, particularmente componentes de carbono de celdas para la electroobtención de aluminio o aparatos de purificación de aluminio, presentando dichos recubrimientos una densidad elevada y una resistencia mecánica mejorada, particularmente contra la deslaminación.

Un objeto preferente de la invención consiste en dar a conocer un componente recubierto con material refractario que puede utilizarse en entornos corrosivos, tales como medios oxidantes o agentes corrosivos gaseosos o líquidos a temperaturas elevadas, el cual presenta una resistencia mejorada contra la oxidación, la corrosión y la erosión, y que presenta una conductividad eléctrica, una actividad electroquímica y/o unas propiedades fisicoquímicas mejoradas.

Otro objeto de la invención consiste en dar a conocer componentes de celdas de electroobtención de aluminio con un recubrimiento protector contra la oxidación, la corrosión y la erosión, particularmente cátodos recubiertos o cátodos drenados con una conductividad eléctrica, una actividad electroquímica y unas propiedades fisicoquímicas mejoradas (humectación de aluminio).

Otro objeto de la invención consiste en dar a conocer electrodos, particularmente para hornos de arco para la producción de acero, recubiertos en sus superficies inactivas por un recubrimiento protector contra la oxidación prematura.

Otro objeto de la presente invención consiste en dar a conocer componentes para el tratamiento de metales fundidos protegidos con un recubrimiento humectable por parte del metal fundido y protector contra la oxidación y la erosión del componente.

Un objeto de la invención consiste en dar a conocer un componente recubierto con un recubrimiento que protege el componente contra el desgaste y controla la vida útil del mismo, pudiéndose ajustar fácilmente el grosor y/o la composición del recubrimiento para distintas partes del componente que, durante el uso, pueden estar expuestas a diferentes condiciones de desgaste.

Características de la invención

La invención se refiere a un componente que, durante el uso, está expuesto a aluminio fundido. El componente comprende un cuerpo, típicamente constituido por carbono o material que contiene carbono, recubierto con un recubrimiento protector, de capas múltiples, adherente que, durante el funcionamiento, está expuesto a aluminio fundido. El recubrimiento protector presenta una capa exterior humectable por parte del aluminio fundido mediante penetración del mismo en la capa exterior, y una capa repelente al aluminio debajo de la misma que forma una barrera al aluminio fundido sobre el cuerpo, lo que impide la exposición del cuerpo al aluminio fundido.

Habitualmente, la capa exterior humectable por aluminio contiene un agente humectante, por ejemplo tal como se describe a continuación, que hace penetrar el aluminio fundido en el recubrimiento. Por el contrario, la capa repelente al aluminio no contiene preferentemente ningún agente humectante. Como mínimo una de la capa exterior humectable por aluminio y la capa repelente al aluminio puede comprender un material refractario, tal como se describe a continuación.

A efectos de mejorar la humectación de la capa exterior humectable por aluminio por parte del aluminio fundido, la capa exterior puede recubrirse antes del uso con una capa de inicio aplicada a partir de una suspensión compuesta por óxido humectante en forma de partículas en un aglutinante polimérico y/o coloidal, tal como se describe a continuación.

Se ha observado que las partículas de compuestos metálicos refractarios, por ejemplo boruros tales como TiB_2 , siliciuros, nitruros, carburos y fosfuros, se oxidan en su superficie cuando se exponen al aire o a otro medio oxidante, lo que produce una película de óxido del metal del compuesto metálico refractario. Aspectos particulares de la presente invención se basan en la reflexión de que la existencia de la película de óxido sobre las partículas de compuestos metálicos refractarios puede ser utilizada para modificar y mejorar los recubrimientos conocidos, por ejemplo los descritos en la patente USA N° 5.651.874 anteriormente mencionada.

Una realización particular de la invención se refiere a la mejora de la cohesión de las partículas de compuesto metálico refractario dentro del material refractario, la densidad del material refractario y su resistencia mecánica y química. Estas mejoras se alcanzan suspendiendo un óxido metálico en forma de partículas en la suspensión coloidal y/o polimérica, además del compuesto metálico refractario en forma de partículas en suspensión. Durante el calentamiento, el óxido metálico en forma de partículas en suspensión reacciona con el óxido metálico polimérico y/o coloidal a efectos de formar un óxido mixto que es, como mínimo parcialmente, miscible con el óxido mixto producido a partir de la reacción entre el óxido metálico aglutinante polimérico y/o coloidal y la superficie de óxido de las partículas de compuesto metálico refractario.

Durante la reacción, las partículas de compuesto metálico refractario no sólo se enlazan entre sí mediante uniones de óxido mixto entre los mismos, sino que se enlazan dentro de una matriz de óxido mixto coherente formada por los óxidos mixtos del óxido coloidal y/o polimérico reaccionados, por un lado con el óxido metálico en forma de partículas en suspensión y, por otro, con el óxido de superficie del compuesto metálico refractario.

La elevada cohesión de los constituyentes de este material refractario reduce el riesgo de fisuras y aumenta la impermeabilidad del material refractario frente a la infiltración de constituyentes agresivos del entorno, durante la utilización.

ES 2 285 339 T3

En esta realización de la invención, el componente puede estar formado o recubierto por un material refractario para su uso a altas temperaturas. El material refractario comprende partículas de un compuesto metálico refractario en una matriz de óxido. El compuesto metálico refractario se selecciona entre boruros, siliciuros, nitruros, carburos y fosfuros metálicos. La matriz de óxido comprende un óxido mixto de unión, compuesto por un único óxido mixto o una serie de óxidos mixtos miscibles.

El material refractario puede obtenerse a partir de una suspensión tratada térmicamente, que comprende:

a) un portador coloidal y/o polimérico que comprende óxido coloidal y/o polimérico, como mínimo, de un metal;

b) partículas en suspensión del compuesto metálico refractario, recubiertas con una película integral de óxido del metal del compuesto metálico refractario, pudiendo reaccionar la película de óxido, durante el tratamiento con calor, con dicho óxido coloidal y/o polimérico, formando un óxido mixto comprendido en dicho óxido mixto de unión; y

c) partículas en suspensión de óxido metálico que pueden reaccionar, durante el tratamiento con calor, con dicho óxido coloidal y/o polimérico, formando un óxido mixto comprendido en dicho óxido mixto de unión.

El óxido mixto de unión, incluyendo el óxido mixto formado a partir de la reacción de la película de óxido y el óxido coloidal y/o polimérico, es un único óxido mixto cuando el metal de las partículas de óxido metálico en suspensión es el mismo que el metal de las partículas de compuesto metálico refractario en suspensión, y el óxido que puede reaccionar de dicho óxido coloidal y/o polimérico es un óxido de un solo metal, por ejemplo, una suspensión que consiste en partículas en suspensión de diboruro de titanio oxidado en superficie y de óxido de titanio en alúmina coloidal, que produce un óxido mixto de unión que consiste en óxido mixto de titanio-aluminio.

El óxido mixto de unión, incluyendo el óxido mixto formado a partir de la reacción de la película de óxido y el óxido coloidal y/o polimérico, consiste en una serie de óxidos mixtos miscibles cuando, como mínimo, un metal de las partículas de óxido metálico en suspensión es diferente del metal de las partículas de compuesto metálico refractario en suspensión, y/o cuando dicho óxido coloidal y/o polimérico comprende óxidos que pueden reaccionar de diferentes metales, por ejemplo una suspensión que consiste en partículas en suspensión de diboruro de titanio oxidado en superficie y de óxido de magnesio en alúmina coloidal, lo que produce un óxido mixto de unión que consiste en óxido mixto de titanio-aluminio y óxido mixto de magnesio-aluminio miscibles.

Cuando los metales del óxido metálico en suspensión y el compuesto metálico refractario son diferentes, resulta ventajoso utilizar constituyentes de la suspensión que producen óxidos mixtos con una gran miscibilidad. Cuanto mayor es la miscibilidad de los óxidos mixtos, mayor es la relación del óxido mixto de unión en la matriz de óxido, lo que aumenta la estabilidad y la densidad de la matriz.

El óxido mixto de unión puede comprender un óxido del metal o metales de dicho óxido coloidal y/o polimérico y, como mínimo, un metal seleccionado entre titanio, silicio, cromo, vanadio, zirconio, hafnio, niobio, tántalo, molibdeno y cerio, que se deriva a partir de la película de óxido de dichas partículas de compuesto metálico refractario en suspensión y/o de dichas partículas de óxido metálico en suspensión.

El óxido coloidal y/o polimérico puede seleccionarse entre alúmina, óxido de cerio, óxido de litio, magnesia, sílica, óxido de torio, itria, zirconia, óxido de estaño y óxido de zinc coloidales y/o poliméricos, y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, el material refractario comprende diboruro de titanio como compuesto metálico refractario y un óxido mixto de unión que contiene óxido mixto de titanio-aluminio. Este material refractario puede obtenerse a partir de una suspensión de alúmina coloidal que contiene partículas en suspensión de diboruro de titanio oxidado en superficie y de óxido de titanio u otro óxido metálico, por ejemplo, sílica o magnesia, que forma un óxido mixto con alúmina que es miscible con el óxido mixto de titanio-aluminio.

Habitualmente, el óxido mixto de unión constituye, como mínimo, un 10% en peso, típicamente, como mínimo, un 30% en peso, y preferentemente, como mínimo, un 50% en peso, de la matriz de óxido. La matriz de óxido puede comprender además partículas no reaccionadas del óxido coloidal y/o polimérico y/o partículas no reaccionadas del óxido metálico en suspensión.

Tal como se ha afirmado anteriormente, el óxido mixto de unión puede consistir en un único óxido mixto o en una serie de óxidos mixtos miscibles. Cuando el óxido mixto de unión consiste en óxidos mixtos miscibles, puede estar saturado con un óxido mixto miscible. De este modo, además del óxido mixto de unión, la matriz de óxido puede comprender en una fase separada el óxido mixto que está en exceso hasta saturación. Esto puede ocurrir cuando los óxidos mixtos que forman el óxido mixto de unión son sólo parcialmente miscibles.

El componente puede ser un cuerpo que se recubre con el recubrimiento de material refractario, comprendiendo dicho recubrimiento, como mínimo, dos grados diferentes de compuestos refractarios en una o diversas capas. Por ejemplo, el recubrimiento comprende una serie de capas, conteniendo cada capa únicamente un grado de compuesto metálico refractario.

ES 2 285 339 T3

A efectos de producir recubrimientos gruesos o cuerpos autosustentables, es preferente producir el material refractario a partir de un portador coloidal y/o polimérico que contiene diferentes grados de partículas coloidales y/o poliméricas, tal como se describe en el documento EP 0 932 589 (Sekhar/Duruz/Liu). Las combinaciones de diferentes grados de portador coloidal y/o polimérico mejoran el empaquetamiento de las partículas de recubrimiento y reducen el riesgo de fisuras cuando el recubrimiento se seca y/o se trata térmicamente.

Cuando el componente se utiliza en aplicaciones en las que el mismo se pone en contacto con aluminio fundido u otro metal, preferentemente el óxido mixto de unión y el compuesto metálico refractario son sustancialmente inertes al metal fundido e insolubles en el mismo.

Los constituyentes de la suspensión con la que se produce el material refractario pueden ser tales que el material refractario es resistente al ataque por parte de un electrolito fundido que contiene fluoruro y/o un gas oxidante.

Tal como se ha mencionado anteriormente, para ciertas aplicaciones en las que el componente contacta con metal fundido, la matriz de óxido comprende además un agente humectante que consiste en un óxido metálico que puede reaccionar con el metal fundido para formar un óxido por transferencia del oxígeno desde el agente humectante al metal fundido y una aleación del metal fundido y el metal del agente humectante.

Por ejemplo, cuando el material refractario comprende un agente humectante de aluminio y se expone a aluminio fundido, el aluminio fundido reacciona con el agente humectante de aluminio formando alúmina y una aleación de aluminio y el metal del agente humectante, lo que permite la infiltración del aluminio en el material refractario sin la disolución del óxido aglutinante o el compuesto metálico refractario. La infiltración del aluminio fundido convierte el material refractario en humectante de aluminio sin disolverlo. Típicamente, el agente humectante de aluminio se selecciona entre óxidos de manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, molibdeno, lantánidos y metales de tierras raras.

En una realización, el componente comprende un cuerpo de carbono recubierto con el material refractario humectable por aluminio que contiene el agente humectante de aluminio. El material refractario humectable por aluminio está enlazado al cuerpo de carbono a través de una capa de anclaje que no contiene constituyentes miscibles con el aluminio fundido o que pueden reaccionar con el mismo. La densidad de la capa de anclaje y su condición inerte frente al aluminio fundido son tales que la capa de anclaje forma una barrera frente al aluminio fundido, es decir que el aluminio fundido no puede infiltrarse en la capa de anclaje y penetrar en el cuerpo de carbono dañándola, tal como se muestra en el ejemplo 4.

Ventajosamente, la composición del material refractario humectable por aluminio es la misma que la composición de la capa de anclaje más el agente humectante. Debido a la compatibilidad de la composición, la capa de anclaje y el material refractario humectable por aluminio se enlazan íntimamente durante el tratamiento térmico, extendiéndose una matriz de óxido continua a través de las mismas.

El material refractario humectable por aluminio puede estar recubierto con una capa de inicio aplicada a partir de una suspensión constituida por un agente humectante de aluminio en un aglutinante polimérico y/o coloidal. Al contrario que el material refractario humectable por aluminio, esta capa de inicio constituye, durante el tratamiento térmico, una capa temporal, protegiendo dicha capa temporal el material refractario humectable por aluminio, particularmente contra un ataque por parte de un gas oxidante y/o un electrolito fundido durante el inicio en una celda de electroobtención de aluminio. La capa de inicio también favorece la humectación del material refractario humectable por aluminio por parte del aluminio fundido. Durante la utilización y durante la humectación, la capa de inicio puede eliminarse por lavado.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el grosor de capas aplicado a partir de suspensiones coloidales y/o poliméricas puede aumentarse combinando diferentes grados de coloides y/o polímeros. Por ejemplo, cuando la capa de anclaje es una capa portante usual con una composición libre de constituyentes que aumentan la conductividad, resulta preferente limitar su grosor aplicándola a partir de una suspensión que contenga un coloide o polímero de un único grado. Para los cátodos de producción de aluminio, el grosor de la capa de anclaje es típicamente del orden de 100 a 150 micras o menor.

Contrariamente, una capa del material refractario humectable por aluminio se convierte en buena conductora infiltrándola durante el uso con aluminio fundido, que reacciona con el agente humectante de aluminio para formar alúmina y una aleación buena conductora de aluminio y el metal del agente humectante. En consecuencia, el grosor de una capa de material refractario de este tipo puede aumentarse a efectos de aumentar la vida útil de la capa, sin afectar negativamente a su conductividad eléctrica. Con este propósito, el material refractario humectable por aluminio puede producirse a partir de una suspensión que comprende un portador coloidal y/o polimérico multigrado. Para los cátodos de producción de aluminio, el grosor de la capa de material humectable por aluminio es típicamente del orden de 1 a 3 mm.

La resistencia eléctrica global de este recubrimiento compuesto, es decir, formado por la capa de anclaje y el material refractario humectable por aluminio, es mucho menor, típicamente de aproximadamente 100 a 1.000 veces menor, que la de los recubrimientos aplicados a partir de suspensiones según la técnica anterior con un grosor equivalente, por ejemplo tal como se describen en el documento EP 0 932 589, que están constituidos por materiales cuya resistividad

ES 2 285 339 T3

eléctrica es del orden de la resistividad de la capa de anclaje. A temperatura ambiente, la resistividad eléctrica global del recubrimiento compuesto según la invención es típicamente del orden de $1\ \Omega$, mientras que los recubrimientos según la técnica anterior con un grosor equivalente presentan una resistividad global del orden de $500\ \Omega$.

Habitualmente, la vida útil de la capa de inicio es corta, típicamente menor de 24 horas tras el inicio. Después de unas horas, el material refractario humectable por aluminio está completamente mojado por el aluminio fundido, lo que convierte a la capa de inicio en superflua. En consecuencia, el grosor de la capa de inicio puede ser bastante reducido, por ejemplo, comparable al grosor de la capa de anclaje, y puede producirse a partir de una suspensión que contiene un coloide o polímero de grado único.

Aplicaciones de los componentes según la invención

La invención también se refiere a un aparato para el funcionamiento a altas temperaturas que comprende, como mínimo, un componente tal como se ha descrito anteriormente, el cual está expuesto, durante el funcionamiento del aparato, a condiciones de alta temperatura.

Tal como se ha descrito anteriormente, el componente según la invención es particularmente adecuado para su utilización en una celda electrolítica para producir catódicamente aluminio a partir de alúmina disuelta en un electrolito fundido que contiene fluoruro. El componente según la invención puede utilizarse como cátodo, particularmente como cátodo drenado, como parte del fondo de la celda o como pared lateral de la misma.

Otra aplicación del componente descrito anteriormente se refiere a hornos de arco para el tratamiento de acero a efectos de producir hierro, particularmente como soporte para electrodos de arco o como electrodo de arco de carbono que presenta, como mínimo, una superficie inactiva recubierta con el recubrimiento protector y mojada por aluminio fundido.

Además, el componente puede utilizarse en un aparato para el tratamiento de metales fundidos. Durante la utilización, el componente se expone al aluminio fundido y/o a un medio oxidante.

Este aparato puede ser utilizado para separar aluminio fundido de impurezas y/o separar constituyentes de una aleación que contiene aluminio mediante una fuerza centrífuga y/o gravitacional.

Opcionalmente, el aparato comprende medios para impartir un movimiento rotativo al aluminio fundido, habitualmente alrededor de un eje sustancialmente vertical, y se dispone de tal modo que, durante la utilización, como mínimo parte de una superficie expuesta a desgaste del material refractario del componente está temporal o permanentemente en contacto con aluminio fundido.

El aluminio fundido en contacto puede estar estático o en movimiento con respecto a la superficie expuesta a desgaste del componente. El componente según la invención puede ser un recipiente que contiene el aluminio fundido, un agitador para impartir movimiento al aluminio, un estator que, durante el uso, se sumerge en el aluminio fundido y se dispone a efectos de suministrar fluido de tratamiento al aluminio fundido, un agitador rotativo dispuesto a efectos de sumergirse en el aluminio fundido y hacerlo girar durante el funcionamiento, u otro tipo de dispersador o parte del mismo.

El componente puede consistir en un material recubierto basado en carbono o basado en carburo, particularmente coque de petróleo, coque metalúrgico, antracita, grafito, carbono amorfo o mezclas de los mismos. Alternativamente, la parte recubierta del componente recubierto consiste en material basado en metal.

Aunque el recubrimiento según la invención se ha descrito haciendo especial referencia a componentes de celdas de electroobtención de aluminio, electrodos de arco y sistemas de tratamiento de aluminio, la invención resulta útil, entre otros, para la protección de los diversos componentes de ingeniería constituidos por carbono u otros materiales indicados al principio.

Dichos componentes pueden tener un sustrato carbonoso o un sustrato de metal, aleación, compuesto intermetálico, material cerámico o refractario, al cual se aplica el recubrimiento protector.

Otros aspectos y detalles de la invención se harán evidentes en la descripción detallada de la misma y en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de las figuras

A continuación, se describen realizaciones de la invención, a título de ejemplo, haciendo referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos, en los que:

- la figura 1 muestra una vista esquemática en sección transversal de una celda de producción de aluminio con cátodos carbonosos drenados que presentan un recubrimiento según la invención;

- la figura 2 muestra esquemáticamente un horno de electrodos de arco que incorpora recubrimientos según la invención;

- la figura 3 muestra un aparato para la purificación de aluminio fundido que presenta un agitador carbonoso protegido con un recubrimiento según la invención;

- la figura 3a es una vista esquemática ampliada, en sección, de parte del agitador mostrado en la figura 3; y

- la figura 4 muestra esquemáticamente una variación del agitador mostrado en la figura 3.

Descripción detallada

Celda de electroobtención de aluminio

La figura 1 muestra una celda de electroobtención de aluminio que comprende una serie de bloques anódicos carbonosos (5) según la invención, que presentan unas superficies operativas (6) suspendidas sobre una superficie catódica drenada (21) rebajada en pendiente y en forma general de V según la invención, en un electrolito fundido con contenido en fluoruro (42), que contiene alúmina disuelta.

La superficie catódica drenada (21) está formada por la superficie de un recubrimiento (20A) humectable por aluminio aplicado a las superficies superiores de una serie de bloques catódicos de carbono (15) yuxtapuestos, que se extienden en pares dispuestos punta con punta a lo largo de la celda. El recubrimiento protector (20A) humectable por aluminio presenta una capa repelente al aluminio recubierta con una capa humectable por aluminio, y se deposita a partir de suspensiones coloidales y/o poliméricas según la invención, por ejemplo, tal como se realiza en los ejemplos 1, 1a, 2 ó 2a, aunque preferentemente tal como se describe en el ejemplo 4.

Los bloques catódicos (15) comprenden, encajadas en entrantes dispuestos en sus superficies inferiores, barras de alimentación de corriente (22) de acero o de otro material conductor para su conexión a una alimentación de corriente eléctrica externa.

La superficie catódica drenada (21) está dividida por una ranura recolectora central de aluminio (26) dispuesta entre pares de bloques catódicos (15), dispuestos punta con punta a lo largo de la celda. La ranura recolectora de aluminio (26) está situada en el fondo de la superficie catódica drenada (21), y está dispuesta a efectos de recolectar el drenaje de aluminio del producto desde la superficie catódica (21). La ranura recolectora de aluminio (26) está recubierta con un recubrimiento protector (20B) similar al recubrimiento (20A).

Los bloques anódicos (5) también están recubiertos con un recubrimiento refractario (20C) en sus superficies inactivas, tal como se muestra en la figura 1, o sólo en sus superficies y escalones superiores, es decir, sólo en las superficies superiores y la parte superior de las superficies laterales. Los ánodos no están recubiertos en las superficies anódicas operativas (6), que como tales están sumergidas en el electrolito fundido (42). Este recubrimiento (20C) presenta una capa humectable por aluminio sobre una capa repelente al aluminio. A efectos de mejorar la protección del recubrimiento contra la oxidación, resulta ventajoso añadir a la suspensión partículas metálicas libres de óxido o parcialmente oxidadas, por ejemplo, un óxido u óxidos de hierro, cobre y/o níquel, por ejemplo, tal como se describe en los ejemplos 1 y 2a. Para mejorar aún más la resistencia del recubrimiento, éste se hace humectable por aluminio y se moja con aluminio antes de su utilización.

La celda comprende paredes laterales carbonáceas (16) según la invención, expuestas a electrolito fundido y al entorno situado por encima del electrolito fundido, pero protegidas contra el electrolito fundido (42) y el entorno situado por encima del electrolito fundido mediante un recubrimiento (20D). El recubrimiento (20D) puede tener la misma composición que el recubrimiento anódico (20C), y se moja con aluminio fundido.

El procedimiento de aplicación de los recubrimientos (20A), (20B), (20C), (20D) comprende la aplicación sobre la superficie de capas de componentes coloidales y/o poliméricas, tal como se ha especificado anteriormente, seguida de secado. El recubrimiento catódico (20A) y el recubrimiento (20B) de la ranura recolectora pueden tratarse térmicamente antes de la instalación en la celda de producción de aluminio o después de la misma, y cuando el recubrimiento contiene partículas metálicas oxidadas, por ejemplo, óxidos de níquel, hierro o cobre, la reacción de estas partículas con el aluminio fundido puede llevarse a cabo antes o después de la utilización. El recubrimiento anódico (20C) y el recubrimiento de paredes laterales (20D) deben tratarse térmicamente y hacerse reaccionar con aluminio fundido antes de su utilización en la celda, ya que dichos componentes no están en contacto con el aluminio fundido durante su utilización.

El procedimiento de recubrimiento de los componentes (5), (15), (16) según la presente invención por aplicación de la suspensión comprende pintar (mediante brocha o rodillo), sumergir, pulverizar o verter la suspensión sobre los componentes (5), (15), (16), dejándolos secar antes de añadir otra capa. Los recubrimientos (20A), (20B), (20C), (20D) no necesitan estar completamente secos antes de la aplicación de la siguiente capa. Resulta preferente calentar, como mínimo, los recubrimientos finales (20A), (20B), (20C), (20D) con una fuente adecuada de calor, de tal modo que éstos se sequen completamente y mejoren su densificación. Preferentemente, el calentamiento y el secado se llevan a cabo aproximadamente a 80-200°C, habitualmente entre media hora y diversas horas, y son posibles tratamientos térmicos adicionales.

ES 2 285 339 T3

Las superficies de los componentes de carbono (5), (15), (16) que deben ser recubiertas con esta suspensión pueden tratarse mediante chorro de arena o decaparse con ácidos o fluidificantes, tales como criolita u otras combinaciones de fluoruros y cloruros, antes de la aplicación de los recubrimientos (20A), (20B), (20C), (20D). Similarmente, las superficies pueden lavarse con un disolvente orgánico, tal como acetona, a efectos de eliminar los productos oleosos y otros residuos antes del recubrimiento. Estos tratamientos mejorarán la adhesión de los recubrimientos al componente.

Antes o después de la aplicación de los recubrimientos (20A), (20B), (20C), (20D), y antes de la utilización, las superficies de los componentes (5), (15), (16) pueden pintarse, pulverizarse, sumergirse o infiltrarse con reactivos y precursores, geles y/o coloides.

Durante el funcionamiento de la celda ilustrada en la figura 1, se electroliza alúmina disuelta en el electrolito fundido (42) a una temperatura comprendida entre 750 y 960°C entre los ánodos (5) y los bloques catódicos (15) a efectos de producir gas en las superficies (6) de los ánodos operativos y aluminio fundido sobre el recubrimiento (20A) humectable por aluminio del cátodo drenado.

El aluminio fundido producido catódicamente fluye hacia abajo por la superficie catódica drenada (21) inclinada, hasta las ranuras de recogida de aluminio (26), sobre el recubrimiento (20B) humectable por aluminio, desde donde fluye hasta un depósito de recogida de aluminio para el vaciado subsiguiente.

La figura 1 muestra una celda de electroobtención de aluminio específica a título de ejemplo. Resulta evidente que muchas alternativas, modificaciones y variaciones serán evidentes para los expertos en la materia. Por ejemplo, la celda puede tener uno o más depósitos de recogida de aluminio a lo largo de la celda, cortando cada uno de ellos la ranura de recogida de aluminio a efectos de dividir la superficie catódica drenada en cuatro cuadrantes, tal como se describe en el documento WO 00/63463 (de Nora). Los ánodos pueden estar constituidos por materiales inertes y presentan una estructura electroquímicamente activa con un diseño tipo rejilla a efectos de permitir la circulación de electrolito, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 01/31086 (de Nora/Duruz).

Horno de arco

El horno de arco mostrado en la figura 2 comprende tres electrodos consumibles (15A) dispuestos en una relación triangular. Para mayor claridad, la distancia entre los electrodos (15A), tal como se muestran en la figura 2, se ha aumentado proporcionalmente con respecto al horno. Típicamente, los electrodos (15A) presentan un diámetro comprendido entre 200 y 500 mm y pueden estar separados por una distancia aproximadamente correspondiente a su diámetro.

Los electrodos (15A) están conectados a una alimentación de corriente eléctrica (no mostrada) y se suspenden de un sistema de posicionamiento de electrodos por encima de la celda, que se dispone a efectos de ajustar su altura.

Los electrodos consumibles (15A) están constituidos por un sustrato de carbono recubierto lateralmente con un recubrimiento (20) que contiene una capa repelente al aluminio y una capa exterior humectable por aluminio que protege el sustrato de carbono contra gases oxidantes, de acuerdo con la invención. La capa humectable por aluminio del recubrimiento contiene partículas de óxido metálico que pueden reaccionar con aluminio fundido, por ejemplo, tal como se describe en los ejemplos 2 y 2a. Antes de la utilización, el recubrimiento se expone a aluminio fundido, de tal modo que las partículas que pueden reaccionar reaccionan con el mismo.

El procedimiento de aplicación del recubrimiento (20) es similar al procedimiento descrito en relación con los bloques catódicos (15) descritos anteriormente.

La base de los electrodos (15A) que se consume durante el funcionamiento y constituye la superficie operativa de los electrodos no está recubierta. El recubrimiento (20) protege únicamente las caras laterales de los electrodos contra una oxidación prematura.

Los electrodos (15A) se sumergen en una fuente de hierro (41), que habitualmente contiene óxido de hierro o hierro oxidado, tal como chatarra de hierro, chatarra de acero y hierro en lingotes. Preferentemente, la fuente de hierro (41) comprende además reductores seleccionados entre hidrógeno gaseoso, monóxido de carbono gaseoso o reductores sólidos portadores de carbono. Los reductores también pueden comprender minerales no ferrosos designados ganga, que incluyen sílica, alúmina, magnesita y cal.

La fuente de hierro (41) flota sobre un depósito de hierro o acero líquidos (40) que provienen del reciclaje de la fuente de hierro (41).

Durante la utilización, se hace circular una corriente alterna trifásica a través de los electrodos (15A), lo que reduce directamente el hierro de la fuente de hierro (41). A continuación se recoge el hierro reducido en el depósito de hierro o acero (40). La ganga contenida en el hierro reducido se separa del hierro por fundición y flotación, formando una escoria (no mostrada) que se elimina, por ejemplo, a través de una o más aberturas (no mostradas) situadas en las paredes laterales del horno de arco, al nivel de la escoria.

ES 2 285 339 T3

El depósito de hierro o acero (40) se vacía de forma periódica o continua, por ejemplo, a través de una abertura (no mostrada) situada en el fondo del horno de arco.

Aparato de purificación de aluminio fundido

El aparato de purificación de aluminio fundido, parcialmente mostrado en la figura 3, comprende un recipiente (45) que contiene aluminio fundido (40') que debe purificarse. Un agitador rotativo (10), constituido por material basado en carbono, tal como grafito, se sumerge parcialmente en el aluminio fundido (40') y se dispone de tal modo que gira dentro del mismo.

El agitador (10) comprende un eje (11) cuya parte superior se engrana con un accionamiento rotativo y una estructura de soporte (30), que sujeta y hace girar el agitador (10). La parte inferior del eje (11) está basada en carbono y se sumerge en el aluminio fundido (40') contenido en el recipiente (45). En el extremo inferior del eje (11) se dispone un rotor (13) provisto de bridas u otras protuberancias a efectos de agitar el aluminio fundido (40').

Dentro del eje (11), a lo largo de su longitud, está dispuesto un conducto axial (12), tal como se muestra en la figura 3a, que está conectado en el extremo superior del agitador, a través de un tubo flexible (35), con un suministro de gas (no mostrado), por ejemplo, un depósito de gas provisto de una abertura para gases que conduce hasta el tubo flexible (35).

El conducto axial (12) se dispone a efectos de suministrar un fluido al rotor (13). El rotor (13) comprende una serie de aberturas conectadas al conducto interno (12) a efectos de inyectar el gas al aluminio fundido (40'), tal como muestran las flechas (51).

La parte inferior del eje (11), es decir, la parte sumergida y la región interfásica situada en la línea de fundición (14) o alrededor de la misma, así como el rotor (13), están recubiertos con un recubrimiento (20E) que comprende una capa repelente al aluminio y una capa exterior humectable por aluminio según la invención. Este recubrimiento mejora la resistencia a la erosión, oxidación y/o corrosión del agitador durante la operación.

Tal como se muestra en la figura 3, la parte superior del eje (11) también se protege con un recubrimiento (20F) contra la oxidación y/o corrosión. La parte superior del eje (11) basado en carbono está recubierta con un recubrimiento fino de material refractario (20F) de material refractario que la protege contra la oxidación y la corrosión, mientras que el recubrimiento (20E) que protege la parte sumergida del eje (11) y del rotor (13) es un recubrimiento más grueso de material refractario que protege contra la erosión, la oxidación y la corrosión. Esta gradación de recubrimientos es adecuada para procesos discontinuos, durante los cuales el agitador está expuesto alternativamente a aluminio fundido y a la atmósfera. Para procesos continuos de purificación, el recubrimiento puede presentar un grosor uniforme.

Similarmemente, las superficies del recipiente (45) que entran en contacto con el aluminio fundido se protegen con un recubrimiento humectable en aluminio según la invención, tal como se ha descrito en relación con los ánodos, las paredes laterales de la celda o los electrodos del horno de arco. De este modo, el recubrimiento está más protegido contra la oxidación por una película superficial de aluminio.

El procedimiento de aplicación de los recubrimientos (20E), (20F) es similar al procedimiento descrito en relación con los bloques catódicos (15) descritos anteriormente.

Durante el funcionamiento del aparato mostrado en la figura 3, se inyecta un fluido reactivo o no reactivo, particularmente un gas (50) solo o un fluidificante, tal como haluro, nitrógeno y/o argón, en el aluminio fundido (40') que está contenido en el recipiente (45) a través del tubo flexible (35) y del agitador (10), que se sumerge en el aluminio fundido (40').

El agitador (10) se hace girar a una velocidad de aproximadamente 100 a 500 rpm, de tal modo que el gas (50) inyectado se dispersa a lo largo del aluminio fundido en forma de burbujas de gas finamente divididas. Las burbujas de gas (50) dispersadas, con o sin reacción, eliminan impurezas presentes en el aluminio fundido (40') hacia su superficie, desde donde las impurezas pueden separarse, purificándose de este modo el aluminio fundido.

El agitador (10) mostrado esquemáticamente en la figura 4 se sumerge en un baño de aluminio fundido (40') y comprende un eje (11) y un rotor (13). El agitador (10) puede ser de cualquier tipo, por ejemplo, similar al agitador mostrado en la figura 3, o con un diseño convencional, tal como se conoce en la técnica anterior. El rotor (13) del agitador (10) puede ser un rotor de alto cizallamiento o un rotor accionado por bomba.

En la figura 4, en lugar de recubrir todo el eje (11) y el rotor (13), se recubren selectivamente partes del agitador (10) susceptibles de sufrir erosión con un recubrimiento según la invención.

La región interfásica situada en la línea de fundición (14) o alrededor de la línea de fundición (14) de la parte inferior basada en carbono del eje (11) está recubierta con un recubrimiento interfásico refractario (20E₁), por ejemplo, a lo largo de una longitud de hasta la mitad de la longitud del eje (11). Se han obtenido resultados excelentes con un recubrimiento a lo largo de un tercio del eje (11). Sin embargo, la longitud del recubrimiento (20E₁) puede ser de un cuarto de la longitud del eje (11) o incluso menor, en función del diseño del agitador (10) y de las condiciones de funcionamiento.

Además de la parte interfásica de estos agitadores, otras zonas pueden ser susceptibles de sufrir erosión, nuevamente dependiendo del diseño y de las condiciones de funcionamiento de los agitadores. El agitador (10) mostrado esquemáticamente en la figura 4 ilustra otras superficies recubiertas que están particularmente expuestas a la erosión. El extremo inferior del eje (11), adyacente al rotor (13), está protegido por un recubrimiento (20E₂), la superficie lateral del rotor (13) está protegida por un recubrimiento (20E₃) y la superficie inferior del rotor (13) está recubierta con un recubrimiento (20E₄).

Para cada diseño específico de agitador, el recubrimiento o los diferentes recubrimientos de diferentes partes del agitador, tales como los recubrimientos (20E₁), (20E₂), (20E₃) y (20E₄) mostrados en la figura 4, pueden adaptarse como función de la vida útil esperada para el agitador. Para un uso óptimo, la cantidad y disposición de estos recubrimiento puede equilibrarse de tal modo que cada uno de ellos tenga aproximadamente la misma vida útil.

En una realización alternativa (no mostrada), el recubrimiento de estos agitadores puede ser continuo, tal como se ilustra en la figura 3, pero con un grosor o una composición graduados de tal modo que se adapte la resistencia contra la erosión a la intensidad del desgaste de cada parte del agitador, combinándose de este modo las ventajas de los diferentes recubrimientos mostrados en la figura 4.

Pueden llevarse a cabo diversas modificaciones en el aparato mostrado en las figuras 3, 3a y 4. Por ejemplo, el eje mostrado en la figura 3 puede modificarse de tal modo que consiste en un conjunto cuya parte no sumergida está constituida por un material distinto de un material basado en carbono, tal como un metal y/o una cerámica, que es resistente a la oxidación y a la corrosión y que, en consecuencia, no requiere ningún recubrimiento, mientras que la parte sumergida del eje está constituida por un material basado en carbono protegido por un recubrimiento según la invención. Un eje compuesto de este tipo se diseña preferentemente a efectos de permitir el desmontaje de las partes sumergida y no sumergida, de tal modo que la parte sumergida puede reemplazarse una vez que está desgastada.

Similarmente, una parte no sumergida del eje basada en carbono puede estar protegida de la oxidación y la corrosión mediante un recubrimiento y/o impregnación de un fosfato de aluminio, particularmente aplicado en forma de compuesto seleccionado entre monofosfato de aluminio, fosfato de aluminio, polifosfato de aluminio, metafosfato de aluminio y mezclas de los mismos. En la patente USA N° 5.534.119 (Sekhar) se dan a conocer composiciones de recubrimiento y/o impregnación adecuadas. También es posible proteger la parte no sumergida del eje con un recubrimiento y/o impregnación de un compuesto de boro, tal como un compuesto seleccionado entre óxido de boro, ácido bórico y ácido tetrabórico. En la patente USA N° 5.486.278 (Manganiello/Duruz/Bellò) y en la solicitud codependiente WO 97/26626 (de Nora/Duruz/Berclaz) se dan a conocer composiciones de recubrimiento y/o impregnación adecuadas.

En una modificación, el recubrimiento según la invención puede aplicarse simplemente a cualquier parte del agitador en contacto con el aluminio fundido, a efectos de protegerlo contra la erosión, la oxidación y/o la corrosión durante el funcionamiento.

En los ejemplos siguientes se describe la invención en mayor detalle.

Ejemplo 1

Se preparó una suspensión para producir una capa repelente al aluminio de un componente según la invención, suspendiendo un compuesto metálico duro refractario, consistente en 47,5 g de TiB₂ esférico, en partículas, oxidado en superficie (malla -325) que presentaba una película superficial de TiO₂ y un óxido metálico en forma de 2,5 g de TiO₂ (malla -325) en un portador coloidal que consistía en 20 ml de Al₂O₃ coloidal (NYACOL® Al-20, un líquido lechoso con un tamaño de partículas coloidales de aproximadamente 40 a 60 nanómetros) y 1 ml de PEG (polietilenglicol), que aumenta la viscosidad de la suspensión y mejora su capacidad de ser aplicada por pintado, así como la adherencia y coherencia del recubrimiento final.

Durante el tratamiento térmico, esta suspensión produce una matriz de óxido de óxido mixto de titanio-aluminio a partir de la reacción del óxido coloidal Al₂O₃ y del TiO₂ presentes como partículas suspendidas de óxido y película de óxido que recubre las partículas suspendidas de TiB₂. La matriz de óxido contiene y enlaza partículas de TiB₂.

Ejemplo 1a

Los constituyentes de la suspensión del ejemplo 1 pueden modificarse, tal como se muestra en la siguiente tabla, en la que cada fila representa posibles combinaciones de constituyentes:

Óxidos coloidales o poliméricos	Óxidos metálicos en suspensión	Compuestos metálicos refractarios en suspensión oxidados en superficie
Al ₂ O ₃	TiO ₂ , MgO ó SiO ₂	TiB ₂ , SiC, TiC ó TiN
TiO ₂	Al ₂ O ₃ ó MgO	SiC ó SiN
SiO ₂	Al ₂ O ₃ ó MgO	TiB ₂ , TiC ó TiN

Ejemplo 2

Otra suspensión para producir una capa humectable por aluminio de un componente según la invención se produjo suspendiendo un compuesto metálico duro refractario consistente en 92,5 g de TiB_2 en partículas, en forma de agujas, oxidado en superficie (malla -325) que presentaba una película de óxido superficial de TiO_2 , un agente humectante de aluminio en forma de 2,5 g de Fe_2O_3 (malla -325) y un óxido metálico en forma de 2,5 g de TiO_2 (malla -325) en un coloide que consistía en una combinación de dos grados de Al_2O_3 coloidal, concretamente 28 ml de un primer grado de Al_2O_3 coloidal (NYACOL® Al-20, un líquido lechoso con un tamaño de partículas coloidales de aproximadamente 40 a 60 nanómetros) y 24 ml de un segundo grado de Al_2O_3 coloidal (CONDEA® 10/2 Sol, un líquido nítido y opalescente con un tamaño de partículas coloidales de aproximadamente 10 a 30 nanómetros).

Durante el tratamiento térmico, esta suspensión produce una matriz de óxido mixto de titanio-aluminio y una pequeña cantidad de óxido mixto de hierro-titanio-aluminio procedente de la reacción entre TiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 . Esta matriz contiene y enlaza las partículas de TiB_2 y de Fe_2O_3 .

Ejemplo 2a

La composición de la suspensión del ejemplo 2 consiste en un agente humectante de aluminio (Fe_2O_3) y una mezcla de reacción constituida por el coloide (Al_2O_3), el compuesto metálico refractario en suspensión (TiB_2) y el óxido metálico en suspensión (TiO_2). Este ejemplo puede modificarse sustituyendo parcial o completamente el agente humectante de aluminio con óxido de cobre y/u óxido de níquel, y/o variando la composición de la mezcla de reacción tal como en el ejemplo 1a.

Ejemplo 3

Otra suspensión para producir una capa temporal de inicio humectable por aluminio, que puede utilizarse en combinación con un componente según la invención, por ejemplo, tal como se describe en el ejemplo 4, se preparó del modo siguiente. Se suspendieron 60 g de partículas de cobre oxidadas en superficie (malla -325) en un portador consistente en 13 ml de Al_2O_3 coloidal (7 ml de NYACOL® Al-20, un líquido lechoso con un tamaño de partículas coloidales de aproximadamente 40 a 60 nanómetros, y 6 ml de CONDEA® 10/2 Sol, un líquido nítido y opalescente con un tamaño de partículas coloidales de aproximadamente 10 a 30 nanómetros) y 1 ml de PEG (polietilenglicol), que aumenta la viscosidad de la suspensión y mejora su capacidad de ser aplicada por pintado, así como la adherencia y coherencia del recubrimiento final.

Durante el tratamiento térmico, la suspensión produce una matriz de alúmina que contiene y enlaza las partículas oxidadas de cobre.

Como modificación, pueden utilizarse partículas oxidadas de níquel y/o hierro para sustituir parcial o completamente las partículas oxidadas de cobre en la alúmina coloidal (CONDEA 25/5 con un pH > 7).

Ejemplo 4

Se recubrieron tres cátodos de carbono para su utilización en una celda drenada para la producción de aluminio cada uno de ellos con las suspensiones de los ejemplos 1, 2 y 3, tal como sigue:

En primer lugar, se pintó una capa de anclaje repelente al aluminio, con un grosor aproximadamente de 100 micras, sobre la superficie expuesta del cátodo de carbono, a partir de la suspensión del ejemplo 1. La capa de anclaje se dejó secar durante 30 minutos.

La capa de anclaje se recubrió con una capa humectable por aluminio obtenida pintando 8 capas de la suspensión del ejemplo 2. Cada una de las capas aplicadas se dejó secar durante 30 minutos antes de aplicar la siguiente capa. La capa humectable por aluminio final tenía un grosor de aproximadamente 1,8 mm.

A continuación, la capa humectable por aluminio se recubrió con una capa temporal de inicio obtenida pintando una capa de la suspensión del ejemplo 3. La capa de inicio tenía un grosor de aproximadamente 100 a 150 micras.

El recubrimiento formado por la capa de anclaje, la capa humectable por aluminio y la capa de inicio sobre el cátodo de carbono se dejó secar durante 24 horas.

A continuación se recubrieron dos de los tres cátodos con una lámina de aluminio con un grosor de aproximadamente 1,5 cm y se calentaron en un horno a una temperatura de aproximadamente 850-900°C en aire.

El primer cátodo se sacó del horno al cabo de 30 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El examen de una sección transversal del recubrimiento mostró que el aluminio había penetrado en la capa de inicio, de tal modo que el recubrimiento estaba mojado superficialmente por aluminio fundido. Aún no había tenido lugar ninguna reacción entre el aluminio y el óxido de hierro.

ES 2 285 339 T3

El segundo cátodo se sacó del horno al cabo de 24 horas y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El examen de una sección transversal del recubrimiento mostró que el aluminio había penetrado en la capa de inicio y la capa humectable por aluminio. Parte del aluminio había reaccionado con el agente humectante Fe_2O_3 formando Al_2O_3 y Fe metálico. La infiltración del aluminio se había detenido en la capa de anclaje repelente al aluminio por falta de agente humectante de aluminio, lo que demostró que la capa de anclaje repelente al aluminio es una barrera eficaz contra la penetración del aluminio en el cátodo de carbono.

La infiltración de aluminio metálico en la capa de inicio y la capa humectable por aluminio mejoró la conductividad del recubrimiento. A temperatura ambiente, la resistencia eléctrica perpendicular a través del recubrimiento fue menor de 1 ohmio tras la infiltración, siendo mayor de 500 ohmios antes de la misma.

Los recubrimientos en los dos cátodos mostraron una matriz continua de óxidos mixtos de titanio-aluminio entre la capa de anclaje y la capa humectable por aluminio, lo que garantiza una adherencia excelente entre las dos capas. En ambos casos, las partículas de TiB_2 no habían sido oxidadas por el tratamiento térmico y la humectabilidad del recubrimiento por parte del aluminio fue muy buena. El ángulo de humectabilidad fue menor de 10 grados.

El tercer cátodo de carbono recubierto se utilizó en una celda drenada de producción de aluminio, tal como sigue:

El cátodo recubierto con el recubrimiento seco según la invención se recubrió en la celda con una lámina de aluminio de 1,5 cm de grosor. La celda se calentó a una temperatura de aproximadamente 850-900°C haciendo circular corriente eléctrica entre el cátodo y los ánodos opuestos a través de carbono en polvo. También se hubieran podido utilizar otros procedimientos de calentamiento de inicio, por ejemplo, utilizando quemadores de gas a efectos de generar calor.

Tras 30 minutos a 850-900°C, el recubrimiento de inicio se mojó superficialmente con aluminio fundido, que constituye una barrera contra los constituyentes dañinos de electrolitos fundidos basados en fluoruro, tal como compuestos de sodio, y se llenó la celda con un electrolito basado en criolita.

La celda se calentó adicionalmente hasta 960°C, temperatura a la cual se hizo funcionar la celda con una densidad de corriente de electrólisis de 0,8 A/cm² a efectos de producir aluminio en condiciones de estado estacionario convencionales.

Como modificación, el cátodo puede utilizarse en una celda que funciona con un depósito de aluminio. En este caso, la alta humectabilidad por aluminio no es crítica. Sin embargo, incluso para el funcionamiento con un depósito de aluminio, el recubrimiento comprende preferentemente una capa humectable por aluminio sobre la capa de anclaje para una mayor protección. Además, a efectos de alcanzar la máxima protección del cátodo de carbono, el recubrimiento comprende además una capa superior de inicio.

REIVINDICACIONES

1. Componente que está expuesto a aluminio fundido durante su utilización, que comprende un cuerpo recubierto con un recubrimiento protector de capas múltiples adherente que, durante el funcionamiento, está expuesto a aluminio fundido, presentando el recubrimiento protector una capa exterior humectable por parte del aluminio fundido mediante penetración del mismo en la capa exterior, y una capa repelente al aluminio por debajo de ésta que forma una barrera frente al aluminio en el cuerpo, lo que impide la exposición del cuerpo al aluminio fundido.

2. Componente, según la reivindicación 1, en el que el cuerpo está constituido por carbono o un material que contiene carbono.

3. Componente, según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la capa exterior humectable por aluminio contiene un agente humectante que hace penetrar el aluminio fundido en el recubrimiento, particularmente un agente humectante seleccionado entre óxidos de manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, molibdeno, lantánidos y metales de tierras raras.

4. Componente, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa repelente al aluminio no contiene ningún agente humectante, teniendo particularmente la composición de la capa exterior humectable por aluminio la composición de la capa repelente al aluminio más el agente humectante de aluminio.

5. Componente, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa exterior humectable por aluminio está recubierta con una capa de inicio aplicada a partir de una suspensión constituida por óxido humectante en forma de partículas en un aglutinante polimérico y/o coloidal, constituyendo la capa de inicio, durante el tratamiento con calor, una capa temporal que protege la capa exterior humectable por aluminio y favorece la humectación del material refractario humectable por aluminio por parte del aluminio fundido.

6. Componente, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, como mínimo una de la capa exterior humectable por aluminio y la capa repelente al aluminio comprende un material refractario que puede obtenerse a partir de una suspensión tratada térmicamente, que comprende:

a) un portador coloidal y/o polimérico que comprende óxido coloidal y/o polimérico de, como mínimo, un metal;

b) partículas en suspensión del compuesto metálico refractario, pudiendo reaccionar la película de óxido, durante el tratamiento con calor, con dicho óxido coloidal y/o polimérico, formando un óxido mixto comprendido en dicho óxido mixto de unión; y

c) partículas en suspensión de óxido metálico que pueden reaccionar, durante el tratamiento con calor, con dicho óxido coloidal y/o polimérico, formando un óxido mixto comprendido en dicho óxido mixto de unión,

en el que el óxido mixto de unión, que incluye el óxido mixto formado a partir de la reacción de la película de óxido y el óxido coloidal y/o polimérico, consiste en:

- un único óxido mixto cuando el metal de las partículas de óxido metálico en suspensión es el mismo que el metal de las partículas de compuesto metálico refractario en suspensión, y cuando el óxido que puede reaccionar de dicho óxido coloidal y/o polimérico es un óxido de un solo metal; o

- una serie de óxidos mixtos miscibles cuando, como mínimo, un metal de las partículas de óxido metálico en suspensión es diferente al metal de las partículas de compuesto metálico refractario en suspensión, y/o cuando dicho óxido coloidal y/o polimérico comprende óxidos que pueden reaccionar de diferentes metales.

7. Componente, según la reivindicación 6, en el que el óxido mixto de unión comprende un óxido mixto del metal o metales de dicho óxido coloidal y/o polimérico y, como mínimo, un metal seleccionado entre titanio, silicio, cromo, vanadio, zirconio, hafnio, niobio, tántalo, molibdeno y cerio, que se deriva a partir de la película de óxido de dichas partículas de compuesto metálico refractario en suspensión y/o de dichas partículas de óxido metálico en suspensión.

8. Componente, según las reivindicaciones 6 ó 7, en el que dicho óxido coloidal y/o polimérico se selecciona entre alúmina, óxido de cerio, óxido de litio, magnesia, sílica, óxido de torio, itria, zirconia, óxido de estaño y óxido de zinc, coloidales y/o poliméricos, y mezclas de los mismos.

9. Componente, según la reivindicación 8, en el que el compuesta metálico refractario es diboruro de titanio y el óxido mixto de unión comprende óxido mixto de titanio-aluminio.

10. Componente, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el óxido mixto de unión constituye, como mínimo, un 10% en peso, típicamente, como mínimo, un 30% en peso, y preferentemente, como mínimo, un 50% en peso, de la matriz de óxido.

ES 2 285 339 T3

11. Componente, según la reivindicación 10, en el que la matriz de óxido comprende además: partículas no reaccionadas de dicho óxido coloidal y/o polimérico; y/o partículas no reaccionadas de dicho óxido metálico en suspensión.

5 12. Componente, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que el óxido mixto de unión consiste en un único óxido mixto.

10 13. Componente, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, que comprende un cuerpo recubierto con el recubrimiento de material refractario, comprendiendo el recubrimiento, como mínimo, dos grados diferentes de compuestos refractarios en una o más capas, comprendiendo el recubrimiento particularmente una serie de capas, conteniendo cada capa sólo un grado de compuesto metálico refractario.

14. Componente, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en el que el material refractario puede producirse a partir de un portador coloidal y/o polimérico que contiene diferentes grados de partículas coloidales y/o poliméricas.

15 15. Componente, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un componente de una celda de electroobtención de aluminio, siendo dicho componente particularmente: un cátodo, parte del fondo de la celda, o una pared lateral de la celda.

20 16. Componente, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que es un soporte para electrodos de arco o un electrodo de arco de carbono que presenta, como mínimo, una superficie inactiva recubierta con dicho material refractario y mojada por aluminio fundido.

25 17. Componente, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que es un componente de un aparato para el tratamiento de aluminio fundido.

18. Aparato para el funcionamiento a altas temperaturas, que comprende, como mínimo, un compuesto, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que durante el funcionamiento está expuesto a condiciones de temperatura alta.

30 19. Aparato, según la reivindicación 18, que es una celda de electroobtención de aluminio, siendo dicho componente un cátodo, una pared lateral de la celda o parte del fondo de la celda.

35 20. Aparato, según la reivindicación 18, que es un horno de arco para tratar acero, siendo dicho componente un electrodo de arco de carbono o un soporte para electrodos de arco recubiertos mojados por aluminio fundido.

21. Aparato, según la reivindicación 18, que es un aparato para tratar aluminio fundido, pudiéndose exponer dicho componente al aluminio fundido y/o a un medio oxidante, pudiéndose exponer particularmente dicho componente a un contacto en movimiento con aluminio fundido.

40 22. Aparato, según la reivindicación 21, en el que el componente es un recipiente destinado a contener aluminio fundido o un agitador destinado a agitar aluminio fundido.

45 23. Procedimiento de producción de aluminio en una celda, según la reivindicación 19, que contiene alúmina disuelta en un electrolito fundido que contiene fluoruro y en el que dicho componente se expone, como mínimo, a un producto seleccionado entre el electrolito fundido, aluminio reducido catódicamente y gas emitido anódicamente, comprendiendo dicho procedimiento la electrólisis del electrolito fundido que contiene la alúmina disuelta a efectos de producir catódicamente aluminio y emitir anódicamente gas, y drenando opcionalmente el aluminio producido catódicamente mediante un cátodo drenado.

50 24. Procedimiento de tratamiento de hierro o acero en un horno, según la reivindicación 20, en el que, durante el funcionamiento, dicho electrodo de arco de carbono o soporte para electrodos de arco recubiertos se exponen a un medio oxidante a alta temperatura, que comprende el paso de corriente eléctrica a través del electrodo a efectos de producir hierro fundido.

55 25. Procedimiento de tratamiento de aluminio fundido en un aparato, según la reivindicación 22, que comprende impartir un movimiento relativo entre el aluminio fundido y dicho componente.

60

65

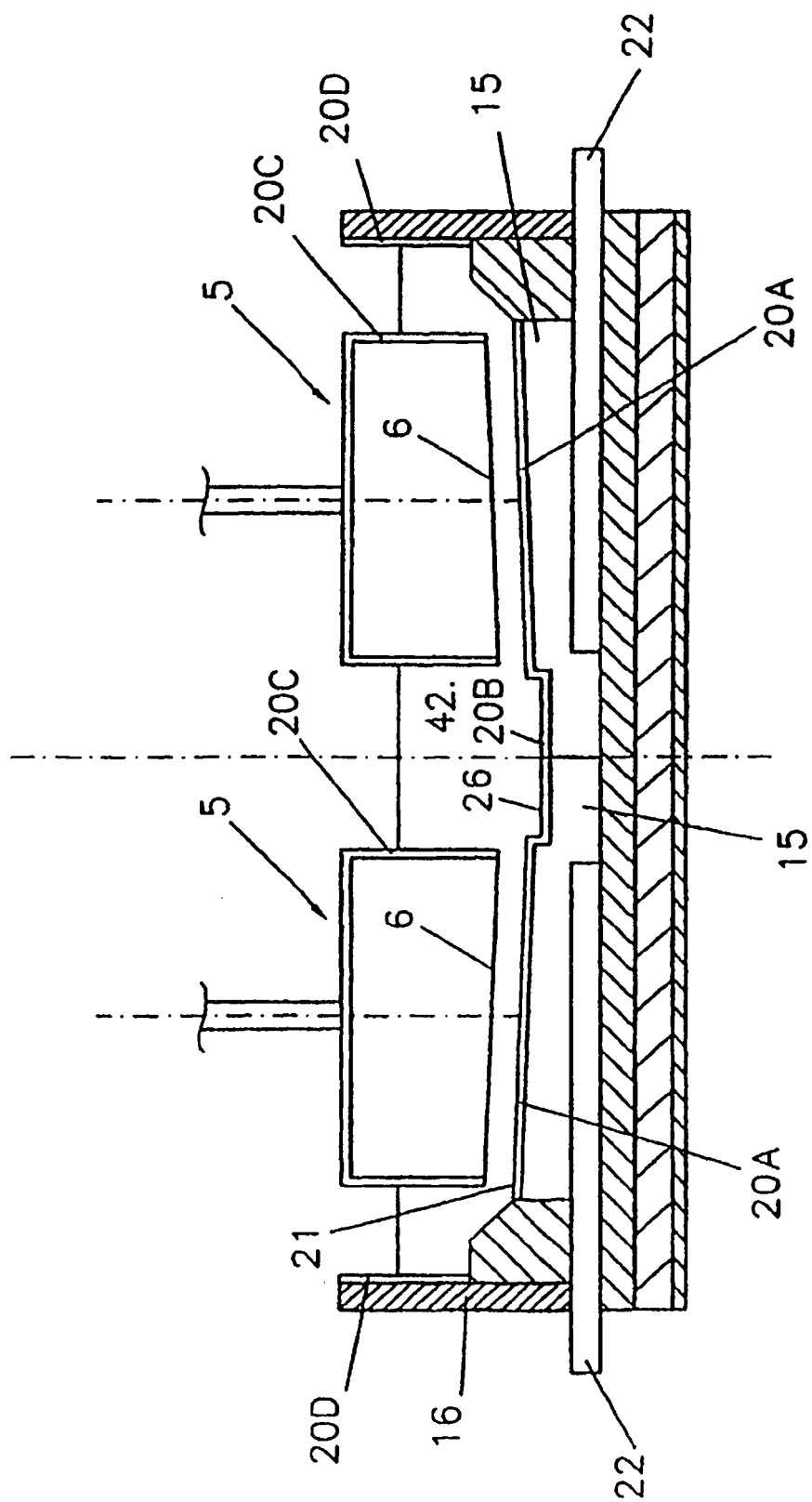


FIGURA 1

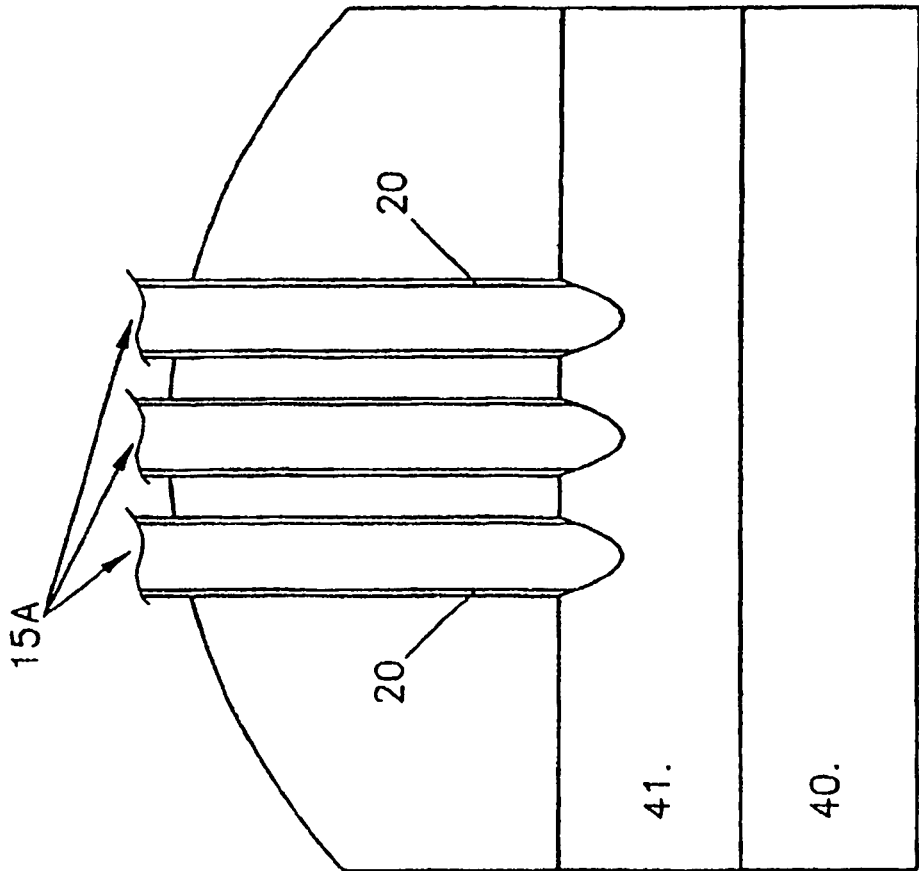


FIGURA 2

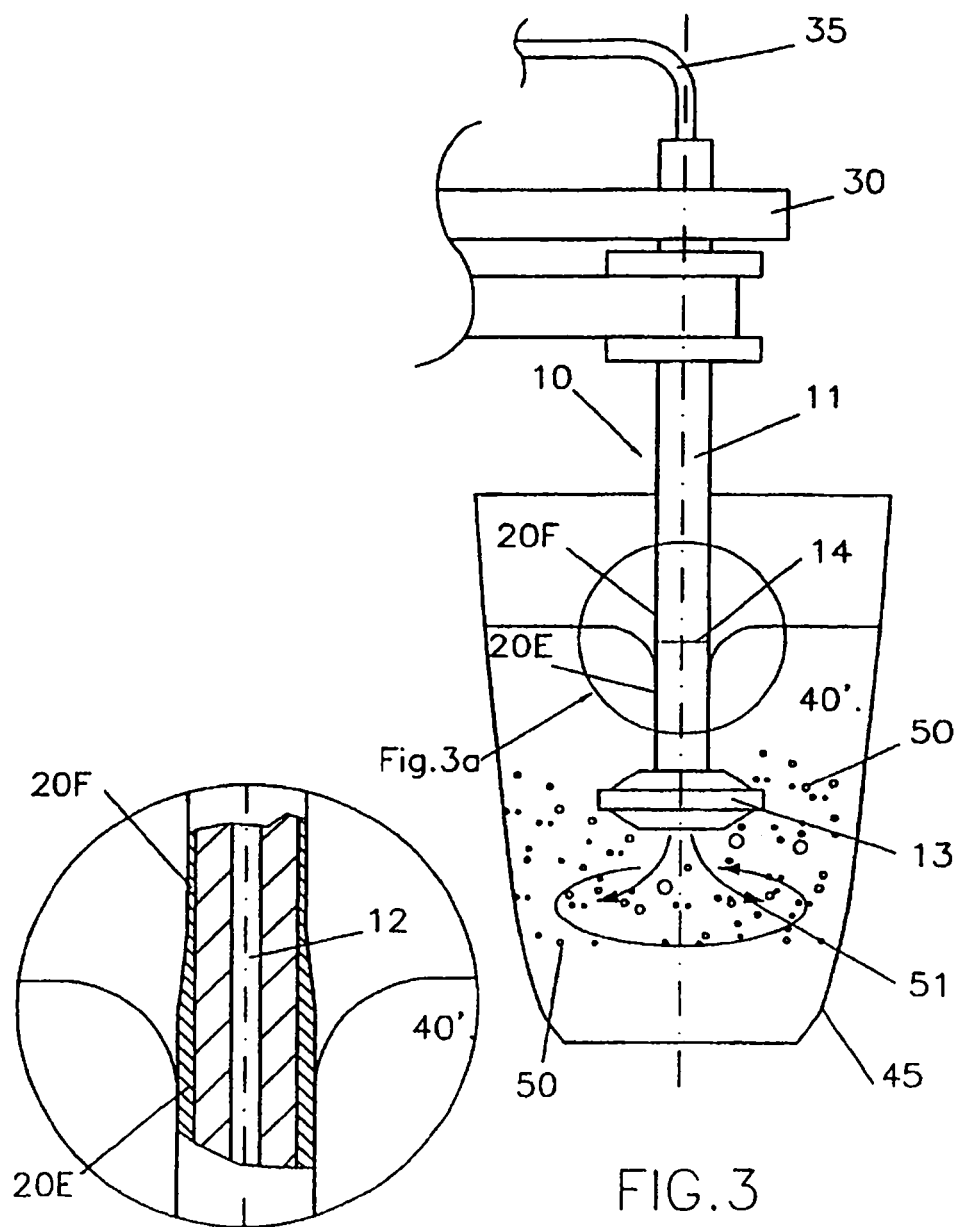


FIG. 3a

FIG. 3

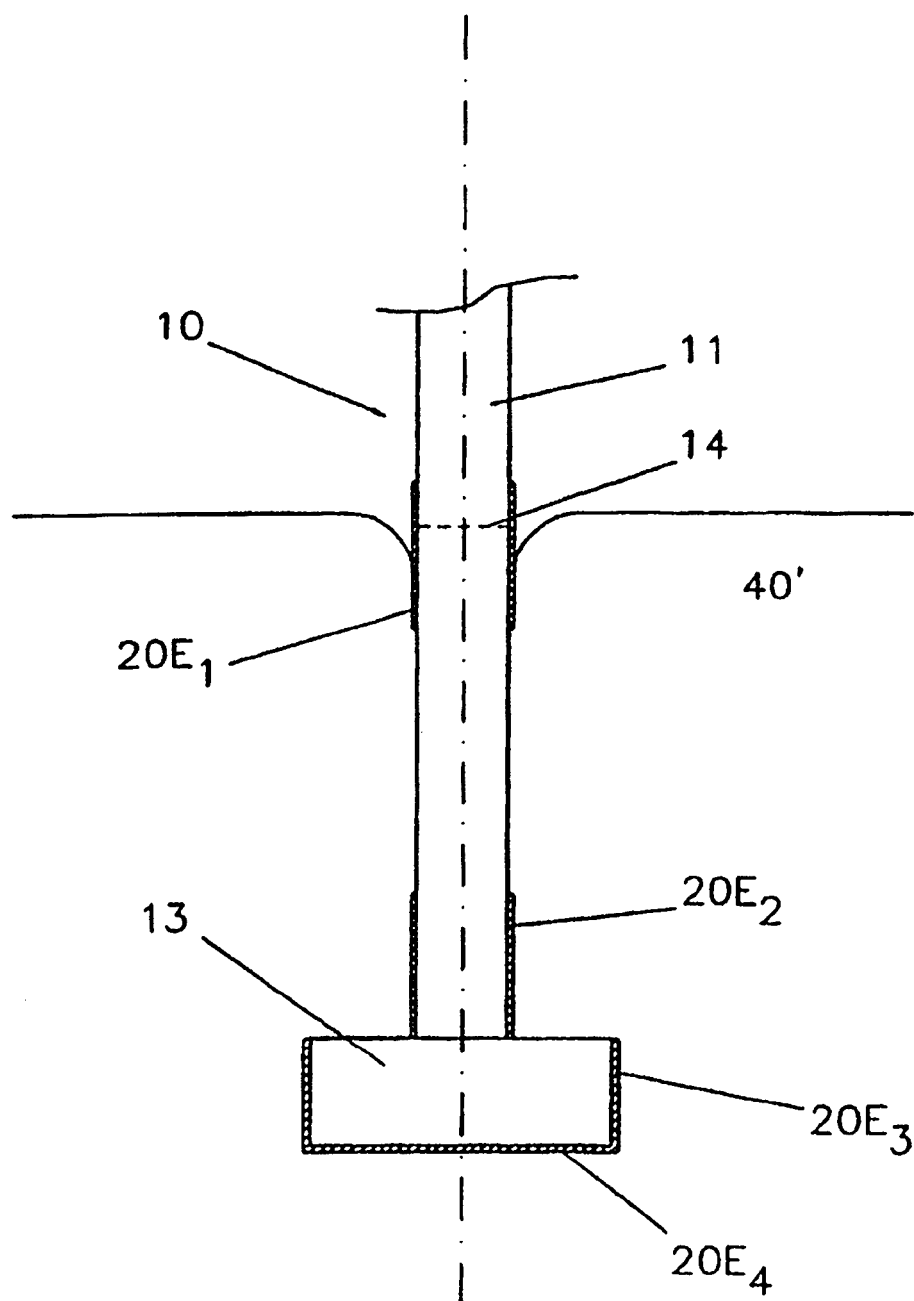


FIGURA 4