



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 862**

51 Int. Cl.:
C04B 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99972613 .6**

96 Fecha de presentación : **16.11.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1140730**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2001**

54 Título: **Material compuesto.**

30 Prioridad: **19.11.1998 EP 98121935**
09.12.1998 EP 98123391

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es: **VESUVIUS CRUCIBLE COMPANY**
Suite 200,103 Foulk Road
Wilmington, Delaware 19803, US

72 Inventor/es: **Guillo, Philippe y**
Hoggard, Dale, B.

74 Agente: **Esteban Pérez-Serrano, 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

Material compuesto.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo material compuesto y más particularmente a un material sinterizado a presión que comprende nitruro de boro hexagonal y un segundo material que comprende por lo menos un nitruro metálico. En un aspecto adicional, esta invención se refiere a un material compuesto que es particularmente útil para la fabricación de piezas refractarias que están sometidas a condiciones severas de corrosión y temperatura, como piezas refractarias para la industria metalúrgica, en particular para la industria siderúrgica. En particular, este material es especialmente adecuado para la fabricación de placas de aliviadero laterales para procedimientos de laminación de bandas metálicas.

15 **Antecedentes de la invención**

En este tipo de laminación continua, denominado “laminación de bandas metálicas” o “laminación con dos rodillos” para la laminación de bandas de acero de aproximadamente 2 a 10mm de espesor, la contención lateral del metal líquido en el espacio de laminación definido por los rodillos la proporcionan placas que se aplican contra las extremidades planas de los rodillos, denominadas “extremos”, mediante un dispositivo adecuado. Estas placas se denominan usualmente “placas laterales” o “placas de aliviadero laterales”. Su parte central diseñada para estar en contacto con el metal líquido está hecha de material refractario porque, en general, es su periferia la que frota friccionalmente contra los rodillos desgastando progresivamente las placas de aliviadero laterales. Es absolutamente esencial que estas placas de aliviadero estén en contacto con los rodillos de la forma más estanca posible puesto que las infiltraciones de metal líquido en su superficie de contacto tendrían efectos desastrosos sobre la calidad dimensional de la banda metálica laminada. Partes de la banda metálica correrían entonces el riesgo de separarse del resto de la banda metálica y bloquearían los rodillos. Si este bloqueo persistiera durante una revolución completa de los rodillos y si fragmentos de los bordes penetraran en el espacio de laminación, se originaría un daño grave a las superficies de los rodillos y, como consecuencia, a la propia banda metálica. En el peor de los casos, estas infiltraciones de metal alcanzarían hasta el exterior de la máquina, lo cual obligaría a parar inmediatamente la laminación.

Dichos problemas pueden tener muchas causas, entre ellas las siguientes:

- distorsiones de los rodillos y de las placas de aliviadero laterales debidas a tensiones mecánicas y térmicas a las que están expuestas, en particular al principio de la laminación, cuando se les impone el régimen térmico;
- desgaste progresivo (mecánico y químico) de las placas de aliviadero laterales o de los rodillos, que no siempre es uniforme en todas las superficies de contacto y
- desgaste instantáneo de las placas de aliviadero laterales causado por el paso de una infiltración de metal solidificado.

Por lo tanto, hay necesidad de un material que combine resistencia a tensiones mecánicas y térmicas y que tenga una resistencia excelente al desgaste químico o mecánico.

Por la patente de los Estados Unidos 4.885.264 se conoce un material mixto policristalino sinterizado a presión. Este documento describe materiales con una base de nitruro de boro, óxidos y carburos, en los que la fracción de nitruro de boro es de aproximadamente 30 a aproximadamente 85% en peso. La fracción de óxidos se selecciona del grupo formado por óxido de zirconio y óxido de magnesio y es de aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso. La fracción de carburos se selecciona del grupo formado por carburo de silicio, carburo de titanio y carburo de zirconio y es de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso. Este material tiene una densidad superior al 94% de la densidad teórica posible (basada en la mezcla de nitruro de boro/óxidos/carburos). De acuerdo con la patente de los Estados Unidos 4.885.264, este material es resistente a metales líquidos, resistente al desgaste y resistente a los choques térmicos y, por lo tanto, adecuado para uso como anillos de separación o rotura en la laminación continua horizontal de acero y de metales no ferreos.

Sin embargo, se ha observado que, debido principalmente a un coeficiente de dilatación térmica elevado, este material no exhibe suficiente resistencia a los choques térmicos. Se conoce otro material por la patente de los Estados Unidos 5.389.587 que describe un material cerámico ordinario sinterizado a presión que comprende por lo menos 50% en peso de nitruro de boro hexagonal y de 1 a 50% en peso de dos o más componentes seleccionados de nitruro y óxido de aluminio y silicio. La resistencia mecánica de este material está todavía lejos de los requisitos de la industria siderúrgica, por ejemplo, para la fabricación de placas de aliviadero laterales.

Por lo tanto, hay todavía necesidad de un material que combine resistencia a tensiones mecánicas y térmicas y que tenga excelente resistencia al desgaste químico o mecánico y especialmente que tenga una resistencia química excelente a metales líquidos.

Descripción de la invención

De acuerdo con la invención, una o más de estas necesidades se resuelven con un material compuesto sinterizado a presión que comprende una fase continua de nitruro de boro hexagonal y, disperso en ella, un segundo material que comprende:

a) Por lo menos un nitruro metálico, seleccionado del grupo formado por nitruro de silicio, aluminio o titanio y

b) Por lo menos un óxido metálico estable, siendo la cantidad de óxido metálico tal que el segundo material no contiene más de 35% en peso de oxígeno.

Se ha observado que este material tiene un coeficiente de dilatación térmica relativamente bajo y, por lo tanto, exhibe buena resistencia a los choques térmicos. Otra característica de este material es su baja humectabilidad por acero fundido, la cual es responsable de su resistencia mejorada a metales líquidos y reduce la existencia de solidificación de acero sobre él. Finalmente, se ha observado que este material exhibe una resistencia excepcional al desgaste mecánico.

La estructura cristalina del nitruro de boro hexagonal esta constituida esencialmente por planos que se supone desempeñan un papel en la prevención de la propagación de fisuras. Por lo tanto, el material compuesto debe contener una fase continua de nitruro de boro hexagonal. Se ha determinado que una cantidad de por lo menos 45% en peso de nitruro de boro hexagonal y más preferiblemente de por lo menos 55% en peso de nitruro de boro hexagonal permite obtener una fase continua de nitruro de boro. Por otro lado, el material de solo nitruro de boro es demasiado blando y tiene una resistencia mecánica indebidamente baja, con el resultado de que el material tiene una gran tendencia a astillarse y desgastarse. Por lo tanto, el material compuesto debe contener menos de 80% y mas preferiblemente menos de 70% en peso de nitruro de boro hexagonal.

Por lo tanto, la invención se refiere también a un material compuesto sinterizado a presión que comprende de 45 a 80% en peso de nitruro de boro hexagonal y de 55 a 20% en peso de un segundo material que comprende:

a) por lo menos un nitruro metálico seleccionado del grupo formado por nitruro de silicio, aluminio y titanio y

b) por lo menos un óxido metálico estable en una cantidad tal que el segundo material no contiene más de 35% en peso de oxígeno.

Los mejores resultados se han obtenido con materiales que comprenden 57,5% en peso de nitruro de boro hexagonal.

Conforme a la invención, el material compuesto comprende al menos un nitruro metálico seleccionado del grupo formado por nitruros de silicio, aluminio y titanio. De forma ventajosa, se usa nitruro de silicio.

Conforme a una realización preferida de la invención, el segundo material puede contener al menos un óxido metálico estable en una cantidad tal que el segundo material no contenga más de 35% en peso de oxígeno.

Preferiblemente, el segundo material contiene por lo menos 2,5% en peso de oxígeno. Es necesario que los óxidos metálicos estables seleccionados, si los hubiera, puedan formar una solución en el citado nitruro metálico. Este es generalmente el caso cuando el número atómico del átomo del metal pesado de los citados óxidos metálicos estables no es mayor que el número atómico del átomo del metal pesado del citado nitruro metálico. Los óxidos metálicos estables adecuados incluyen, pero no están limitados a, óxidos de aluminio, titanio, silicio y magnesio o mezclas de los mismos. Entre estos, se prefiere el óxido de aluminio.

En una realización particular de la invención, se usa sialón como segundo material que contiene oxígeno. El sialón es un material bien conocido y, como indica su nombre, es un material compuesto de Si-Al-O-N y puede ser considerado como una solución sólida de alúmina en nitruro de silicio. La fórmula química normal del sialón es $\text{Si}_{6-z}\text{-Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, en la que z está comprendido entre 0 y aproximadamente 4,5. De acuerdo con la invención, z está comprendido preferiblemente entre 1 y 4,5 y más preferiblemente entre 2 y 3.

Se ha de entender que el material compuesto también puede comprender aditivos convencionales, como óxidos de itrio, magnesio, calcio y/o cerio que presentan fases de fusión a temperatura elevada y que se prefieren al óxido de boro. Estos aditivos se añaden en cantidades menores que no exceden de 5% en peso de la mezcla de nitruro de boro hexagonal/segundo material.

Como materiales de partida para la producción del material compuesto de la invención, se usa ventajosamente polvo de nitruro de boro hexagonal que tiene un contenido de oxígeno de aproximadamente 2 a aproximadamente 8% en peso y una superficie específica de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 m²/g (medida por el método BET) y del nitruro metálico y polvo de óxido, respectivamente, con una pureza de por lo menos aproximadamente 95% en cada caso.

Estos polvos se pueden mezclar homogéneamente de una manera conocida, *per se*, en un aparato mezclador estándar, usándose opcionalmente al mismo tiempo un ligante transitorio y sinterizar después a presión hasta conseguir

ES 2 308 862 T3

una densidad de por lo menos aproximadamente el 94% de la densidad teórica. En este procedimiento, las mezclas pueden ser prensadas en caliente en moldes de grafito, con aplicación de presión axial a temperaturas de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 1.800°C y preferiblemente de aproximadamente 1.650 a aproximadamente 1.750°C, con una presión de estampación de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 MPa y preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 MPa. Alternativamente, las mezclas también pueden ser prensadas en caliente isostáticamente en un recipiente bajo vacío, cerrado herméticamente, a una temperatura de aproximadamente 1.400 a aproximadamente 1.700°C y preferiblemente de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 1.600°C, bajo una presión de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 MPa y preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 MPa, en un autoclave a presión elevada usando un gas inerte como medio de transferencia de presión. De los lingotes así obtenidos se pueden obtener piezas conformadas adecuadas con las dimensiones requeridas.

El nuevo material compuesto de acuerdo con la invención encuentra su principal aplicación como placas de aliviadero laterales para procedimientos de laminación de bandas metálicas, pero también en otras aplicaciones en las que su excepcional resistencia a tensiones mecánicas y técnicas y su excelente resistencia al desgaste químico o mecánico son de importancia; por ejemplo, como placas de deslizamiento en una compuerta desplazable de un recipiente metalúrgico, como una artesa o un cucharón.

El nuevo material compuesto de acuerdo con la invención está realizado, especialmente en cuanto a su resistencia a la erosión y a los choques térmicos, de modo que es posible usar más de una vez una placa de aliviadero lateral que comprenda un material compuesto de acuerdo con la invención. Esto representa un avance importante en el procedimiento de laminación de bandas metálicas puesto que esto nunca se había conseguido en el pasado e, incluso, fue considerado como inimaginable.

El (los) uso(s) posterior(es) de la placa de aliviadero lateral de acuerdo con la invención puede(n) ser realizado(s) con la misma superficie de contacto con el metal o, alternativamente, con la superficie opuesta a la del contacto con el metal. La placa de aliviadero lateral de acuerdo con la invención puede ser reutilizada directamente. Sin embargo, si la superficie que ya ha estado en contacto con el metal líquido se ha de poner de nuevo en contacto con el metal líquido, puede ser necesario igualar la citada superficie de la placa.

Por lo tanto, la invención se refiere también a una mejora en el procedimiento de laminación de bandas metálicas, en el que la contención lateral del metal líquido en el espacio de laminación definido por los rodillos la proporcionan placas de aliviadero laterales que se aplican contra las extremidades planas de los rodillos. Esta mejora consiste en usar una placa de aliviadero lateral que es reutilizable y/o que ya ha sido utilizada. El material de la invención se explica con más detalles en los siguientes ejemplos.

Realización preferente de la invención

Ejemplos

Se prepararon las siguientes mezclas de polvos. En los Ejemplos 1 a 5 de acuerdo con la invención, el segundo material es nitruro de silicio que contiene oxígeno que ha sido introducido en forma de alúmina y de magnesia. En estos ejemplos se usó sialón con $z=2$ obtenido por procedimientos conocidos, como reacción sólida de nitruro de silicio con alúmina o por reducción con carbono, bajo atmósfera de amoníaco, de una mezcla de óxidos de silicio y de aluminio. Al sialón se añadió tres por ciento (en peso de sialón) de MgO. Esto dio un contenido de oxígeno de 11,45% en el segundo material.

En los Ejemplos 3 y 4 se añadió también 1% (en peso de sialón) de óxido de itrio (Y_2O_3).

TABLA 1

Ejemplo	Nitruro de boro (% en peso)	Segundo material (% en peso)	MgO (% en peso de sialón)	Y_2O_3 (% en peso de sialón)
1	50	50	3	0
2	65	35	3	0
3	50	50	3	1
4	65	35	3	1
5	57,5	42,5	3	0

ES 2 308 862 T3

A efectos comparativos, se preparó también una mezcla de polvos que comprendía 50% en peso de nitruro de boro hexagonal, 40% en peso de zirconia (ZrO_2) y 10% en peso de carburo de silicio (Ejemplo C1).

Las mezclas de polvos preparadas en los Ejemplos 1 a 5 y C1 se prensaron en caliente a una temperatura de 1.650°C con una presión de estampación de 20 MPa.

La Tabla 2 muestra los resultados conseguidos usando los materiales de los Ejemplos 1 a 5 y C1.

TABLA 2

Ej.	Coefficiente de dilatación térmica (10^{-6}K^{-1})	Factor R (ΔT necesario para iniciar una fisura) (°C)	Humectabilidad (con respecto a acero inoxidable a 1.550°C)
1	2,5	488	130 a 150°
2	2,55	879	-
3	1,75	915	-
4	2,0	529	-
5	1,85	596	130 a 150°
C1	3,3	337	100 a 110°

Por la comparación entre los Ejemplos 1 a 5 y el Ejemplo C1 es evidente que el material de acuerdo con la invención exhibe un coeficiente de dilatación térmica muy bajo y tiene también una resistencia excelente a los choques térmicos. Esto es evidente también por los valores medidos del factor R (resistencia a los choques térmicos) calculado por la fórmula:

$$R = \frac{\sigma(1 - \nu)}{\epsilon\alpha}$$

en la que σ representa el módulo de flexión, ν representa el coeficiente de Poisson, ϵ representa el módulo de Young y α representa el coeficiente de dilatación térmica, que muestra que el material de acuerdo con la invención puede resistir 2 a 3 veces el ΔT que es suficiente para causar fisuras en el material de la técnica. Los valores de la humectabilidad observados muestran que el material de acuerdo con la invención es poco humectable por acero fundido. Esto también puede ser observado colocando sobre una muestra de material una gota de acero inoxidable líquido a 1.550°C bajo una atmósfera de argón. Después de separar el acero, se observa una zona de interacción de 250 μm de profundidad con el material del Ejemplo C1 mientras que, en el caso del material de acuerdo con la invención (Ejemplo 5), se puede observar una zona de interacción de sólo 50 μm .

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material compuesto sinterizado a presión que comprende una fase continua de nitruro de boro hexagonal y, disperso en ella, un segundo material que comprende
- a) por lo menos un nitruro metálico seleccionado del grupo formado por nitruros de silicio, aluminio y titanio y
- 10 b) por lo menos un óxido metálico estable, **caracterizado** porque la cantidad de óxido metálico es tal que el segundo material no contiene mas de 35% en peso de oxígeno.
2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende de 45 a 80% en peso de nitruro de boro hexagonal y de 55 a 20% en peso del citado segundo material.
- 15 3. Material compuesto sinterizado a presión que comprende de 45 a 80% en peso de nitruro de boro hexagonal y de 55 a 20% en peso de un segundo material que comprende:
- a) por lo menos un nitruro metálico seleccionado del grupo formado por nitruros de silicio, aluminio y titanio y
- 20 b) por lo menos un óxido metálico estable, **caracterizado** porque la cantidad de óxido metálico es tal que el segundo material no contiene más de 35% en peso de oxígeno.
4. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el citado por lo menos un óxido metálico puede formar una solución sólida en el citado nitruro metálico.
- 25 5. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque el número atómico del átomo del metal pesado del citado por lo menos un óxido metálico estable no es mayor que el número atómico del átomo del metal pesado del citado por lo menos un nitruro metálico.
- 30 6. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado** porque su contenido de nitruro de boro hexagonal es de 55 a 70% en peso.
7. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el citado por lo menos un nitruro metálico comprende nitruro de silicio.
- 35 8. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque el citado segundo material comprende por lo menos 2,5% de oxígeno.
9. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque por lo menos un óxido metálico se selecciona de óxido de aluminio, titanio, silicio y magnesio o de mezclas de los mismos.
- 40 10. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque el citado por lo menos un óxido metálico comprende óxido de aluminio.
- 45 11. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el segundo material comprende nitruro de silicio y óxido de aluminio.
12. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque el segundo material está constituido esencialmente por sialón ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) estando z comprendido entre 1 y 4.5.
- 50 13. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado** porque z esta comprendido entre 2 y 3.
- 55 14. Placas de aliviadero laterales que comprenden un material refractario de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.