



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0518679-0 B1

(22) Data do Depósito: 25/11/2005

(45) Data de Concessão: 04/10/2016



(54) Título: BLOCO REFRACTÁRIO SINTERIZADO, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM BLOCO REFRACTÁRIO, E, CUBA DE ELETRÓLISE

(51) Int.Cl.: C04B 35/565; C04B 35/567; C04B 35/577; C25C 3/08

(30) Prioridade Unionista: 29/11/2004 FR 0412627

(73) Titular(es): SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN

(72) Inventor(es): ERIC JORGE, OLIVIER MARGUIN

“BLOCO REFRACTÁRIO SINTERIZADO, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM BLOCO REFRACTÁRIO, E, CUBA DE ELETRÓLISE”

A invenção trata de novos blocos refratários sinterizados, para a construção de cubas de eletrólise do alumínio, um processo para sua
5 fabricação e uma cuba comportando tais blocos.

Como representado na figura 1, alumínio metálico 2 pode ser produzido industrialmente por eletrólise de alumina em solução em um banho 10 à base de criolita fundida. O banho de eletrólito 10 é classicamente contido em uma cuba de eletrólise 12. A cuba 12 comporta uma parede lateral 14 e
10 um fundo 16. O fundo 16 é composto de blocos de fundo 17 refratários e de blocos catódicos 24 e, na parte inferior, de blocos isolantes. A parede lateral 14 é formada por meio de blocos refratários laterais 18, envolvidos por um envoltório metálico 20, ou «casing».

As dimensões de um bloco refratário lateral 18 são variáveis.
15 Elas são classicamente superiores a 30 x 100 x 100 mm e podem atingir 120 x 300 x 300 mm.

A composição dos blocos 18 pode ser à base de carbono (grafita e/ou antracito). Os blocos 18 são tipicamente juntados com um cimento refratário 21 disposto entre e contra o envoltório metálico 20. A cuba
20 12 comporta pelo menos um anodo 22 e pelo menos um catodo 24. Os anodos 22 e catodos 24 são dispostos de maneira a estar em contato com o banho de metal fundido, o catodo 24 sendo classicamente disposto na proximidade do fundo 16.

Sob o efeito da colocação sob tensão elétrica dos eletrodos 22 e 24, uma reação de eletrólise se produz no banho 10. Resulta daí a formação de um banho de alumínio na cuba que se deposita sobre o catodo .
25

A passagem da corrente elétrica, de alta intensidade, através do banho 10 produz igualmente por efeito Joule um desprendimento de calor. A

evacuação deste calor através da parede 14 da cuba 12 acarreta o depósito de uma camada 26 de criolita solidificada sobre a superfície interior 27 dos blocos 18. Esta camada é chamada de «auto-revestimento».

Os blocos 18 devem assegurar a proteção do envoltório metálico 20 e permitir uma evacuação suficiente do calor para assegurar a estabilização em temperatura do banho fundido 10. Em particular, é preciso absolutamente evitar atingir temperaturas além das quais a camada de auto revestimento 26 de criolita solidificada se tornaria líquida de novo e contribuiria para uma corrosão muito rápida dos lados de cuba. Ademais, os blocos 18 são freqüentemente expostos a ambientes corrosivos (metal líquido à temperatura muito elevada, criolita em fusão na parte inferior, gases corrosivos na parte superior) e submetidos a altas temperaturas e a tensões térmicas e mecânicas elevadas.

Para responder a estas limitações, são conhecidos blocos à base de granulados de carboneto de silício que apresentam uma resistência geralmente satisfatória. Classicamente, a sinterização dos granulados de carboneto de silício é efetuada a uma temperatura compreendida entre 1600°C e cerca de 2000°C. É igualmente conhecido sinterizar granulados de carboneto de silício de grãos finos a temperatura muito alta (2150°C), uma adição de boro e de carbono sendo então possível. O carboneto de silício é entretanto muito difícil de sinterizar e/ou de um custo proibitivo. Além disso, o formato dos blocos de carboneto de silício sinterizado é limitado devido ao fato da grande contração no cozimento.

Conhece-se igualmente blocos à base de granulados de carboneto de silício sinterizados densos, apresentando teores de B_4C e de C inferiores a 1%, por exemplo o Hexolloy SiC®. Atualmente seu custo é entretanto proibitivo.

Conhece-se por fim blocos à base de carboneto de silício (SiC) ligados por uma matriz de nitreto de silício (Si₃N₄). Os materiais destes blocos foram desenvolvidos no final dos anos 70, e descritos, por exemplo, na US 2.752.258. Eles permitiram melhorar o compromisso entre a resistência à oxidação, a resistência mecânica (erosão) e a condutividade térmica em relação aos blocos carbonados. A melhoria da resistência à abrasão é em particular muito vantajosa no fundo de cuba onde o banho em movimento sob o efeito dos campos magnéticos pode acarretar uma forte abrasão.

Estes blocos são obtidos por sinterização reativa de uma mistura de carboneto de silício e de silício, o nitrogênio provindo do cozimento sob atmosfera de nitrogênio.

Para ganhar volume útil e facilitar a evacuação do calor, os serviços de pesquisa tentam diminuir a espessura destes blocos. Porém, esta diminuição de espessura não pode se fazer em detrimento da duração de vida das cubas. Ela deve então ser acompanhada de uma melhoria da resistência à oxidação e ao ataque pelo banho de criolita. Esta necessidade é tanto maior quanto as solicitações sobre os blocos refratários são mais e mais elevadas. Em particular, emprega-se doravante células de eletrólise cuja amperagem é superior a 200 000 ampères e onde, em consequência, o calor a evacuar é grande, os gases oxidantes são gerados em grande quantidade e a camada de auto revestimento pode se tornar instável.

Existe pois uma necessidade de um novo bloco refratário à base de carboneto de silício (SiC) com ligação nitreto (Si₃N₄) apto a resistir eficazmente e duravelmente às tensões térmicas e/ou químicas suscetíveis de serem produzidas em uma cuba de eletrólise do alumínio, em particular na parede lateral desta cuba.

A finalidade da invenção é satisfazer a esta necessidade.

De acordo com a invenção, esta finalidade é atingida por meio de um bloco refratário sinterizado à base de carboneto de silício (SiC) com ligação nitreto de silício (Si_3N_4), destinado à fabricação de uma cuba de eletrólise de alumínio, que é notável pelo fato de que ele comporta, em
5 porcentagens em peso, um teor total de cálcio e de boro compreendido entre 0,05 e 1,5%, de preferência 1,2%. De preferência, ele comporta pelo menos 0,05%, de preferência pelo menos 0,3%, de preferência ainda pelo menos 0,5% de boro e/ou entre 0,05 e 1,2% de cálcio .

De modo surpreendente, os inventores constataram que a
10 presença de boro e/ou de cálcio traz uma melhoria notável das propriedades de aplicação para as células de eletrólise de alumínio, em particular a resistência à oxidação e ao ataque pelo banho de criolita e a estabilidade dimensional em condições de oxidação.

O bloco refratário de acordo com a invenção apresenta ainda
15 uma ou várias das características preferidas a seguir :

- O bloco refratário comporta, em porcentagem em peso, menos de 3% de boro.
- O nitreto de silício (Si_3N_4) sob forma beta representa, em porcentagens em peso, pelo menos 40%, de preferência pelo menos 60%, de
20 preferência ainda pelo menos 80%, do conjunto do nitreto de silício (Si_3N_4) sob forma beta e sob forma alfa.
- O teor de Si_2ON_2 em porcentagem em peso é inferior a 5%, de preferência inferior a 2%.
- A porosidade do bloco sinterizado é de preferência superior
25 ou igual a 10%.
- O boro não está sob forma TiB_2 , esta forma do titânio não sendo estável com contato com a criolita fundida, sob atmosfera oxidante. Além disso, TiB_2 é igualmente instável em face do alumínio. De preferência

ainda, a relação em peso $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ fica compreendida entre 5 e 45%, de preferência entre 10 e 20%, ou seja, compreendida entre 0,05 e 0,45, de preferência entre 0,1 e 0,2.

5 De preferência, a relação $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiC}$ é inferior a 0,3 e/ou superior a 0,05. Além disso, o teor de Si_3N_4 é de preferência superior ou igual a 11%, em porcentagem em peso.

A invenção trata igualmente de uma cuba de eletrólise comportando uma parede lateral compreendendo uma pluralidade de blocos refratários, pelo menos um dos ditos blocos sendo de acordo com a invenção.

10 De preferência todos os blocos que formam a parede lateral da cuba de acordo com a invenção são de acordo com a invenção.

A invenção trata por fim de um processo de fabricação de um bloco refratário de acordo com a invenção, comportando as etapas sucessivas seguintes:

15 a) preparação de uma carga compreendendo uma mistura particulada comportando um granulado de carboneto de silício e pelo menos um composto de boro e/ou de cálcio, um ligante sendo opcionalmente adicionado à dita mistura particulada,

b) conformação da dita carga em um molde,

20 c) compactação da dita carga no interior do molde de maneira a formar uma preforma,

d) desmoldagem da dita preforma,

e) secagem da dita preforma, de preferência sob ar ou atmosfera controlada em umidade,

25 f) cozimento da dita preforma sob atmosfera redutora de nitrogênio a uma temperatura compreendida entre 1100 e 1700°C.

Os inventores constataram que a adição de boro e/ou de cálcio nas formulações melhora as propriedades dos blocos refratários sinterizados à

base de carboneto de silício (SiC) com ligação nitreto de silício (Si₃N₄) obtidos. Em particular a resistência face à corrosão pelos produtos fluorados e a criolita fundida é melhorada.

O processo de acordo com a invenção apresenta ainda uma ou
5 várias das características preferidas seguintes :

- o dito composto de boro e/ou de cálcio contém o boro;

- o dito composto de boro e/ou de cálcio é adicionado em uma quantidade determinada de maneira que o bloco refratário obtido no fim da etapa f) seja de acordo com a invenção, em particular de maneira que ele
10 comporte, em porcentagens em peso, pelo menos 0,05%, de preferência pelo menos 0,3%, de preferência ainda pelo menos 0,5% de boro, e/ou menos de 3% de boro;

- o dito composto de boro e/ou de cálcio é desprovido de oxigênio, ou seja, adicionado sob uma «forma não óxido»;

- o dito composto de boro é escolhido no grupo formado pelos
15 óxidos, pelos carbonetos, pelos nitretos, pelos fluoretos, pelas ligas metálicas contendo boro, em particular B₄C, CaB₆, H₃BO₃, e BN, de preferência no grupo formado por B₄C e CaB₆. De preferência ainda o dito composto de boro é CaB₆.

- O dito composto de cálcio é escolhido no grupo formado
20 pelos óxidos, pelos carbonetos, pelos nitretos, pelos fluoretos, pelas ligas metálicas contendo cálcio e de preferência escolhido dentre CaB₆, CaSi, CaSiO₃ e CaCO₃.

- o dito composto de cálcio é adicionado em uma quantidade
25 determinada de maneira que o bloco refratário obtido no fim da etapa f) apresente um teor de cálcio compreendido entre 0,05 e 1,2%, em porcentagem em peso.

Outras características vantagens da presente invenção vão aparecer ainda pela leitura da descrição que se segue e do exame do desenho anexo no qual:

5 - a figura 1 representa esquematicamente uma cuba de eletrólise em corte transversal segundo um plano sensivelmente mediano;

 - a figura 2 representa sob forma de curvas, a variação do aumento de volume, em %, devida à oxidação em função do tempo para diferentes blocos testados conforme o teste ASTM C863 a 900°C.

10 Todas as porcentagens da presente descrição são porcentagens em peso, salvo menção em contrário.

 Quando um granulado é dito «à base de um constituinte», entende-se que este granulado comporta mais de 50% em peso deste constituinte.

15 Os processos bem conhecidos para fabricar blocos refratários podem ser executados para fabricar um bloco de acordo com a invenção, desde que pelo menos um composto de boro desprovido de oxigênio seja adicionado na carga de partida.

 É preferível de proceder de acordo com o processo comportando as etapas seguintes:

20 a) preparação de uma carga compreendendo uma mistura particulada comportando um granulado de carboneto de silício e pelo menos um composto de boro e/ou de cálcio, um ligante sendo adicionado à dita mistura particulada,

 b) conformação da dita carga em um molde,

25 c) compactação da dita carga no interior do molde de maneira a formar uma preforma,

 d) desmoldagem da preforma,

e) secagem da preforma, de preferência sob ar ou atmosfera controlada em umidade conforme os processos de fabricação de preformas convencionais,

5 f) cozimento da preforma sob atmosfera redutora de nitrogênio a uma temperatura de 1100 a 1700°C e secagem.

Na etapa a), a mistura particulada comporta de preferência, em porcentagem em peso, de 30 a 90% de grãos refratários de que pelo menos 90% têm uma grossura compreendida entre 50 µm e 5 mm e de 10 a 60% de pelo menos um pó refratário de que pelo menos 90% das partículas têm um
10 diâmetro inferior a 200 µm. Vantajosamente esta distribuição granulométrica permite conferir uma coesão ótima ao bloco fabricado.

O boro pode ser introduzido sob uma forma particulada ou sob seja qual for outra forma desde que a taxa de umidade máxima da mistura fique inferior a 7% e, de preferência inferior a 5%.

15 A função do ligante é formar com a mistura particulada uma massa suficientemente rígida para conservar sua forma até a etapa e). A escolha do ligante é dependente da forma desejada. Graças ao ligante, a massa pode vantajosamente tomar a forma de uma camada de espessura variável, apta a seguir a parede do molde, para formar blocos.

20 Qualquer ligante conhecido ou mistura de ligantes conhecidos pode ser utilizado(a). Os ligantes são de preferência «temporários», ou seja, eles são eliminados no todo ou em parte durante etapas de secagem e de cozimento do bloco. De preferência ainda, pelo menos um dos ligantes temporários é uma solução de derivados de amido modificado, uma solução
25 aquosa de dextrina ou de derivados da lignona, uma solução de um agente de síntese tel como o álcool polivinílico, uma resina fenólica ou uma outra resina de tipo epóxi, um álcool furfurílico, ou uma mistura deles. De preferência ainda, a quantidade do ligante temporário fica compreendida entre 0,5 e 7%

em peso em relação ao peso da mistura particulada da carga.

Aditivos de prensagem classicamente utilizados para a fabricação de blocos sinterizados podem ser adicionados à mistura particulada e ao ligante. Estes aditivos compreendem plastificantes, por exemplo amidos modificados ou polietileno glicóis e lubrificantes, por exemplo óleos solúveis ou derivados de estearatos. As quantidades destes aditivos são aquelas empregadas classicamente durante a fabricação de blocos refratários sinterizados à base de carboneto de silício (SiC) com ligação nitreto de silício (Si_3N_4).

10 A mistura da carga é prosseguida até a obtenção de uma massa sensivelmente homogênea.

Na etapa b), a carga é conformada e disposta em um molde.

Na etapa seguinte de compactação ou «prensagem» c), o conteúdo do molde sofre uma compressão por aplicação de uma força sobre a superfície superior da carga apta a transformá-la em uma preforma suscetível de ser sinterizada. Uma pressão específica de 300 a 600 kg/cm² é apropriada. A prensagem é de preferência efetuada de maneira uniaxial ou isostática, por exemplo por meio de uma prensa hidráulica. Ela pode ser vantajosamente precedida de uma operação de socagem manual ou pneumática e/ou de
20 vibração.

A preforma é em seguida desmoldada (etapa d)), e depois secada (etapa e)). A secagem pode ser efetuada a uma temperatura moderadamente elevada. De preferência ela é efetuada a uma temperatura compreendida entre 110 e 200°C. Ela dura classicamente entre 10 horas e
25 uma semana consoante o formato da preforma, até que a umidade residual da preforma seja inferior a 0,5%.

A preforma secada é então cozida (etapa f)). A duração do cozimento, compreendida entre cerca de 3 e 15 dias de frio a frio, é variável

em função dos materiais mas também do tamanho e da forma do bloco. De acordo com a invenção, o cozimento é efetuado sob nitrogênio a fim de formar por sinterização reativa, o nitreto que vai servir de ligante cerâmico em face dos grãos. O ciclo de cozimento é de preferência efetuado a uma temperatura compreendida entre 1100°C e 1700°C. Durante o cozimento, o nitrogênio reage com alguns dos constituintes da mistura particulada da carga, para formar uma matriz de nitreto de silício apta a ligar grãos desta carga, em particular os grãos de carboneto de silício. Resulta daí um bloco monolítico.

Nos diferentes ensaios abaixo, dados a título ilustrativo não limitativo, os pós utilizados como aditivos (B_4C , CaB_6 e $CaSiO_3$) têm um tamanho de partículas inferior a 45 μm . Seus teores respectivos na composição de partida estão indicados na tabela 1.

Silício metálico é igualmente adicionado em uma proporção indicada na tabela 1.

Utilizou-se igualmente o carboneto de silício dito «preto» ou «refratário», de diferentes frações granulométricas, vendido pela empresa Saint-Gobain Ceramics Materials. Trata-se de um material essencialmente constituído da variedade SiC alfa e apresentando uma análise química média, em peso, de 98,5% de SiC.

A tabela 1 grupa igualmente os resultados de diferentes testes permitindo caracterizar os produtos da invenção em relação ao produto de referência (produto de tipo Refrax®). Todas as medidas são efetuadas no núcleo das amostras.

- Os teores de nitrogênio (N) nos produtos foram medidos por meio de analisadores de tipo LECO (LECO TC 436 DR; LECO CS 300). Os valores dados são porcentagens em massa.

- Os teores de boro (B) e cálcio (Ca) nos produtos foram medidos por espectrometria de fluorescência X. Os valores dados são

porcentagens em massa.

- Os testes de oxidação foram efetuados conforme a norma ASTM C863. Para reproduzir as condições de oxidação encontradas pelos blocos de uma cuba de eletrólise de alumínio, as amostras (tipicamente, de tamanho 25 x 25 x 120 mm) sofrem um teste de pelo menos 100 horas a 900°C sob atmosfera saturada em vapor d'água. A oxidação gera um aumento de massa (valor «Om», dado em porcentagem) e/ou de volume (valor «Ov» dado em porcentagem), que resulta da transformação do nitreto e do carboneto de silício em sílica.
- Os aumentos de massa e de volume são pois indicadores do nível de oxidação. Considera-se que dois materiais são diferentes quando seus indicadores de oxidação diferem de pelo menos 1% (em média sobre 3 amostras de teste).

- A variação de porosidade aberta devida à obstrução pelos produtos de oxidação de reação é igualmente uma medida permitindo avaliar o nível de oxidação. A porosidade aberta é medida conforme a norma ISO5017 (valor «PO-Ox» dado em porcentagem).

- O teste de resistência à corrosão permite avaliar o comportamento de amostras de seção 25 mmx25 mm tendo já sofrido o teste de oxidação. Estas amostras são mantidas durante 22 horas a 1030°C em um banho de criolita fundida. Mede-se em seguida seu comprimento corroído, ou seja, a diminuição de seu comprimento resultante da corrosão. O valor «Ic» fornece, em porcentagem, a relação entre o comprimento corroído da amostra de teste e o comprimento corroído da amostra de referência. Quanto mais Ic é baixo, melhor é a resistência à corrosão.

• As fases cristalinas presentes nos produtos refratários são determinadas por difração de raios X. Encontra-se principalmente o

nitreto de silício Si_3N_4 assim como uma fase oxinitreto Si_2ON_2 . Os teores destas fases, em porcentagens em massa, são indicadas na tabela 1. O complemento é o SiC.

5 A massa por volume aparente dos produtos da invenção fica compreendida entre 2,4 e 2,7. Aquela do produto de referência é de 2,6.

O nitreto de silício pode se apresentar sob forma alfa ou beta. A fase alfa se apresenta sob forma de um emaranhado de fibrilas de nitretos de silício enquanto que a fase beta está sob forma de grãos de forma variável.

10 As análises conduzidas durante vários anos pela requerente revelaram que o nitreto de silício sob forma beta era menos sensível a uma combustão rápida devido à sua superfície específica menor que o nitreto de silício sob forma alfa. Durante de uma combustão rápida, o nitreto de silício é oxidado e produz a sílica que é «consumida» pela
15 criolita fundida. Estas reações conduzem assim a um aumento da porosidade e da conectividade dos poros facilitando a penetração das matérias corrosivas. É pois vantajoso favorecer a forma beta para melhorar a resistência ao ataque pela criolita fundida.

Entretanto, é sabido que um enriquecimento em fase nitreto
20 de silício beta é acompanhado geralmente de um enriquecimento em fase oxinitreto Si_2ON_2 . Ora, o oxinitreto de silício, como o silício residual e o Sialon com impurezas de alumina, classicamente gerados durante um procedimento de nitretação, são fases parasitas que apresentam uma resistência menor à criolita em comparação com aquela do nitreto de
25 silício, qualquer que seja a forma do nitreto de silício. É pois vantajoso limitar seus teores.

Os inventores constataram vantajosamente que a adição de boro e/ou de cálcio, de preferência sob uma forma desprovida de

oxigênio, nas cargas de partida estimula a transformação em nitreto de silício beta durante o procedimento de nitretação dos carbonetos de silício com ligação nitreto, e isto sem acarretar um enriquecimento prejudicial em fase oxinitreto Si_2ON_2 . A tabela 1 a seguir ilustra esta constatação.

5 De acordo com a invenção, adiciona-se então um composto de boro, de preferência sob forma não óxido. Vantajosamente, esta adição conduz a uma transformação quase total em nitreto de silício beta sem enriquecimento importante em fase oxinitreto Si_2ON_2 .

10

TABELA 1

	Composição					Análise												
Nº	Si	B ₂ C	CaB ₆	H ₃ BO ₃	CaCO ₃	PO	N	B	Ca	Si ₃ N ₄ a	Si ₃ N ₄ b	b/a	Si ₂ ON ₂	Om	Ov	PO-Ox	lc	
R	13,5	0	0	0	0	17,2	5,9	0,0	0,1	12	5	29	3	1,6	1,0	14,0	100	
1	13,5	0,2	0,0	0,0	0,0	16,2	6,4	0,1	0,1	10	9	47	3	2,4	0,0	9,4	45	
2	11,8	0,5	0,0	0,0	0,0	17,1	7,4	0,5	0,1	8	9	53	3	2,7	0,1	9,5	ND	
3	13,5	0,5	0,0	0,0	0,0	15,5	6,1	0,4	0,2	ND	ND	ND	ND	1,3	0,0	8,6	65	
4	10,0	0,8	0,0	0,0	0,0	16,8	5,5	0,6	0,1	7	7	50	ND	2,5	0,0	6,7	61	
5	13,5	0,8	0,0	0,0	0,9	16,3	7,1	0,5	0,4	1	14	93	4	1,5	0,0	10,0	41	
6	13,5	0,8	0,0	0,0	0,0	16,1	7,0	0,5	0,0	2	14	88	4	1,9	0,1	9,4	41	
7	13,5	0,8	0,0	0,0	0,0	16,1	7,1	0,6	0,1	7	10	59	2	2,4	0,1	6,2	45	
8	14,3	0,8	0,0	0,0	0,0	16,1	7,0	0,5	0,0	1	14	93	4	2,0	0,1	9,5	41	
9	13,5	1,0	0,0	0,0	0,0	15,2	6,1	0,6	0,2	ND	ND	ND	ND	1,5	0,1	7,6	72	
10	13,5	1,6	0,0	0,0	0,0	16,1	6,9	ND	0,2	2	17	89	0	2,2	0,2	7,1	70	
11	14,3	1,6	0,0	0,0	0,0	17,0	7,2	1,0	0,1	1	14	93	4	2,3	0,0	7,3	70	
12	13,5	3,0	0,0	0,0	0,0	13,6	4,5	1,9	0,2	ND	ND	ND	ND	1,4	0,0	8,3	60	
13	14,3	5,0	0,0	0,0	0,0	14,1	8,1	2,9	0,1	1	14	93	4	1,7	0,3	5,1	73	
14	13,5	0,0	0,0	3,5	0,0	20,0	7,1	0,4	0,1	2	9	82	7	1,0	0,0	13,5	86	
15	13,5	0,0	0,0	3,5	0,9	20,0	7,8	0,4	0,4	2	13	87	7	1,4	0,3	16,4	88	
16	13,5	0,0	0,0	0,0	2,0	19,1	6,7	ND	1,0	9	9	100	0	1,5	0,9	ND	75	
17	13,5	0,0	0,2	0,0	0,0	16,6	7,3	0,1	0,2	8	10	56	2	1,9	0,2	10,3	45	
18	13,5	0,0	0,5	0,0	0,0	14,3	5,8	0,3	0,5	ND	ND	ND	ND	1,0	0,0	8,3	ND	
19	13,5	0,0	1,0	0,0	0,0	16,4	7,7	0,3	0,4	1	18	95	0	1,6	0,3	11,3	35	
20	13,5	0,0	1,0	0,0	0,0	15,6	7,1	0,6	0,5	3	15	83	3	1,7	0,0	7,7	47	
21	13,5	0,0	3,0	0,0	0,0	14,3	6,0	1,1	1,4	ND	ND	ND	ND	2,0	0,0	7,5	ND	

A tabela 1 indica que a adição de boro e/ou de cálcio permite melhorar a resistência à corrosão dos produtos refratários de carboneto de silício ligados por uma matriz Si_3N_4 .

5 A tabela 1 indica que a adição de boro e/ou de cálcio permite vantajosamente aumentar a proporção de fase beta Si_3N_4 . Entretanto, somente a adição de boro e/ou de cálcio sob uma forma não óxido permite limitar o teor em oxinitreto de silício Si_2ON_2 a valores próximos ou inferiores àquele do produto de referência, como mostram os exemplos 14 e 15.

10 A tabela 1 indica que a porosidade aberta é melhorada quando a taxa de boro no produto final não é nula; somente os exemplos 14, 15 e 16 têm uma porosidade aberta superior àquela do produto de referência. Para isto, prefere-se os produtos contendo de 0,05 a 3% de boro.

15 Adicionalmente, a tabela 1 permite ainda constatar que a presença de compostos de boro na carga de partida catalisa vantajosamente a reação de nitretação (a taxa de nitrogênio nos produtos da invenção é aumentada).

20 Sem estarem cerceados por uma teoria, os inventores explicam em parte a melhoria da resistência à corrosão pela estabilização da degradação na oxidação. Com efeito, como indicado na tabela 1 e representado na figura 2, a resistência à oxidação dos produtos da invenção é melhorada.

A tabela 1 mostra que a variação de volume devida à oxidação é muito limitada nos produtos da invenção. Além disso, o aumento de massa após oxidação é limitado quando adições de cálcio são combinados com o boro. As adições de CaB_6 são pois vantajosas, em particular entre 0,5 e 2%.

25 A figura 2 mostra a evolução da resistência à oxidação quando o teste é prolongado durante 500 horas. A melhoria em relação à referência é confirmada e acentuada.

A tabela 1 faz aparecer que as adições de boro e/ou de cálcio têm uma influência sobre a resistência à corrosão mesmo para teores muito baixos. Aparece igualmente que um teor mínimo de 0,8% em peso permite obter um nível de resistência à corrosão sensivelmente máximo.

5 De preferência o teor em porcentagem em peso de CaB_6 na carga de partida é superior a 0,5%.

Aparece que o efeito de uma adição de B_4C na carga de partida é sensível mesmo a teores de B_4C tão baixos quanto 0,2%. Um efeito reforçado é obtido com um teor de 0,6%.

10 Naturalmente, a presente invenção não é limitada aos modos de realização descritos e representados dados a título exemplos ilustrativos e não limitativos. Os inventores observaram igualmente que a adição boro sob forma não óxido, e mais especificamente de CaB_6 ou B_4C , contribui também para aumentar a difusividade térmica dos produtos da invenção, sem efeito
15 específico ligado à compacidade. Isto é evidentemente muito interessante para favorecer a transferência de calor. Por outro lado, foi constatado que todos os produtos da invenção não apresentam Si_3N_4 sob forma acicular, inclusive na superfície.

Tendo em conta os desempenhos na oxidação dos produtos de
20 acordo com a invenção, pode-se considerar outras aplicações diferentes da aplicação a cubas de eletrólise.

REIVINDICAÇÕES

1. Bloco refratário sinterizado entre 1100°C e 1700°C à base de carboneto de silício (SiC) com um ligante de nitreto de silício (Si₃N₄) caracterizado pelo fato de que inclui 0,05% a 1,5% em peso de boro, a relação em peso de Si₃N₄/SiC estando na faixa de 0,05 a 0,45, a percentagem em peso de cálcio estando na faixa de 0,05 a 1,2%, a porosidade do bloco sendo 10% ou mais.
2. Bloco refratário sinterizado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor total de cálcio e boro, como percentagem em peso, está na faixa de 0,05% a 1,2%.
3. Bloco refratário sinterizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que inclui pelo menos 0,3% em peso de boro, como percentagem em peso.
4. Bloco refratário sinterizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o nitreto de silício (Si₃N₄) sob forma beta representa, como percentagem em peso, pelo menos 40% do conjunto do nitreto de silício (Si₃N₄) sob forma beta e sob forma alfa.
5. Bloco refratário sinterizado, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o nitreto de silício (Si₃N₄) sob forma beta representa, como percentagem em peso, pelo menos 80% do conjunto do nitreto de silício (Si₃N₄) sob forma beta e sob forma alfa.
6. Bloco refratário sinterizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que o teor de Si₂ON₂, como percentagem em peso, é inferior a 5%.
7. Bloco refratário sinterizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que o teor de Si₂ON₂, como percentagem em peso, é inferior a 2%.
8. Bloco refratário sinterizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que a

relação em peso $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ está na faixa de 0,1 a 0,2.

5 9. Bloco refratário sinterizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que inclui uma mistura de boro e cálcio, a quantidade total de boro e cálcio estando na faixa de 0,05 a 1,5%.

10. Bloco refratário sinterizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que o teor de Si_3N_4 é 11% ou mais, em percentagem em peso.

10 11. Bloco refratário, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que a relação em peso de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ é de 0,1 a 0,2.

15 12. Bloco refratário sinterizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que é obtido pela sinterização reativa de uma mistura de carboneto de silício e silício, com nitrogênio derivado da queima em uma atmosfera de nitrogênio.

13. Processo de fabricação de um bloco refratário sinterizado à base de carboneto de silício (SiC), com um ligante de nitreto de silício (Si_3N_4), conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas sucessivas:

20 a) preparar uma carga compreendendo uma mistura particulada compreendendo um granulado de carboneto de silício e pelo menos um composto de boro e/ou cálcio, um ligante sendo opcionalmente adicionado à mistura particulada;

b) conformar a carga em um molde;

25 c) compactar a carga no interior do molde de maneira a formar uma preforma;

d) desmoldar a preforma;

e) secar a preforma, de preferência sob ar ou atmosfera controlada em umidade; e

f) queimar a preforma sob atmosfera redutora de nitrogênio a uma temperatura na faixa de 1100°C e 1700°C;

o composto de boro e/ou cálcio sendo adicionado em uma quantidade que é determinada de maneira que o bloco refratário obtido no fim da etapa f) seja conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

14. Processo de fabricação, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o composto de boro é selecionado do grupo formado por óxidos, carbonetos, nitretos, fluoretos e ligas metálicas contendo boro, em particular B_4C , CaB_6 , H_3BO_3 e BN .

15. Processo de fabricação, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o composto de boro é selecionado do grupo formado por B_4C e CaB_6 .

16. Processo de fabricação, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o composto de boro e/ou cálcio é CaB_6 .

17. Processo de fabricação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13, 14, 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que o composto de boro e/ou cálcio é desprovido de oxigênio.

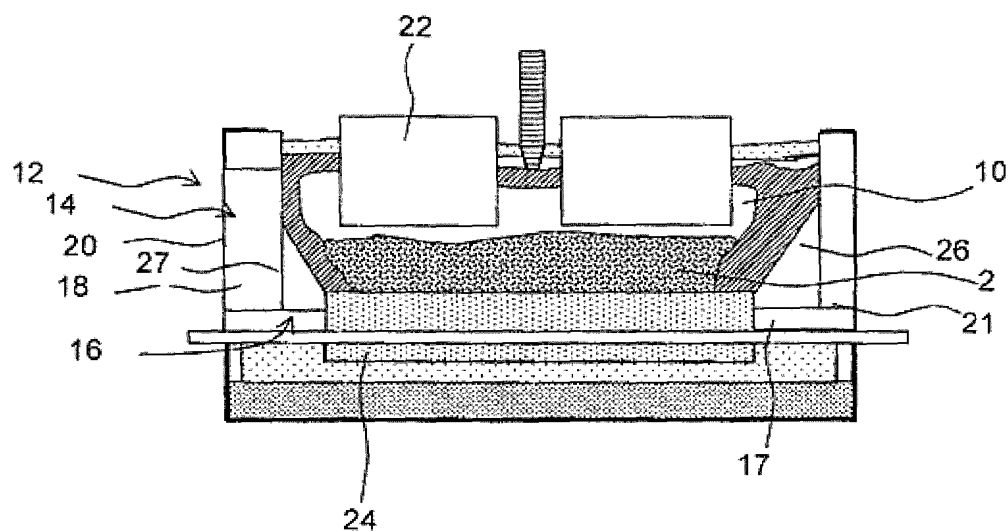
18. Processo de fabricação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13, 14, 15, 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que o composto de cálcio é selecionado do grupo formado por óxidos, carbonetos, nitretos, fluoretos, e ligas metálicas contendo cálcio.

19. Processo de fabricação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13, 14, 15, 16, 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que o composto de boro e/ou cálcio é adicionado em uma quantidade que é determinada de maneira que o bloco refratário obtido no fim da etapa f) seja conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

20. Bloco refratário sinterizado caracterizado pelo fato de ser obtido por um processo de fabricação conforme definido em qualquer uma

das reivindicações 13 a 19.

21. Cuba de eletrólise comportando uma parede lateral compreendendo uma pluralidade de blocos refratários caracterizada pelo fato de que pelo menos um dos blocos é um bloco refratário sinterizado conforme
- 5 definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.



Aumento de volume em % em função do tempo de oxidação
conforme o teste ASTM G 863 900°C/vapor d'água

FIG. 1

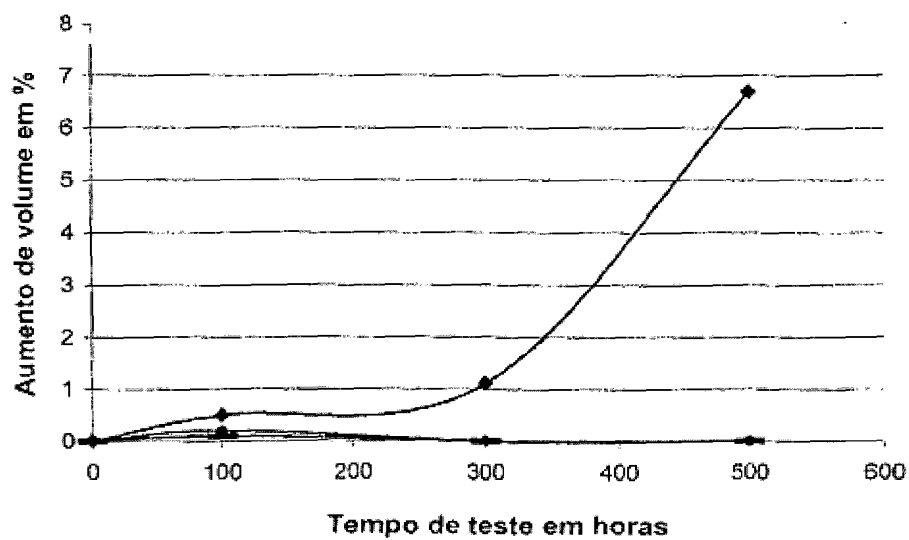


FIG. 2