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

(11) **PI 0515450-2 B1**

(22) Data do Depósito: 14/09/2005

(45) Data de Concessão: 08/03/2016

(RPI 2357)

(54) Título: PRODUTO REFRATÁRIO FUNDIDO E MOLDADO DE TIPO AZS .

(51) Int.Cl.: C04B 35/109

(30) Prioridade Unionista: 20/09/2004 FR 0409914

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

(72) Inventor(es): YVES BOUSSANT-ROUX, ISABELLE CABODI, MICHEL GAUBIL

"PRODUTO REFRATÁRIO FUNDIDO E MOLDADO DE TIPO AZS"

A presente invenção refere-se a um produto refratário fundido e moldado de tipo AZS (alumina-zircônia-sílica) que apresenta uma baixa taxa de exsudação da sua fase vítrea nas temperaturas de funcionamento dos fornos de vidraria nos quais é utilizado. A invenção refere-se igualmente à utilização deste produto nas superestruturas de um forno de vidraria.

Os produtos refratários fundidos e moldados de tipo AZS podem ser obtidos por fusão de uma mistura de matérias primas adequadas em um forno a arco elétrico ou qualquer outra técnica de fusão adaptada a estes produtos. O líquido fundido é em seguida moldado em um molde que permite obter diretamente peças conformadas. Em geral, o produto é então submetido a um ciclo de resfriamento controlado para ser conduzido à temperatura ambiental sem fraturar. Esta operação é chamada «recozimento» pelo especialista.

Os produtos AZS são conhecidos há várias dezenas de anos na sua aplicação a fornos de vidraria nos quais eles entram em contacto com o vidro fundido. A pesquisa se esforçou em melhorar a resistência à corrosão ao vidro fundido e à fissuração.

US-A-2.271.366 descreve os primeiros exemplos de realização destes produtos. A análise cristalográfica destes exemplos mostra cristais de zircônia e de coríndon, ou seja de alumina alfa, numa matriz (ou «fase») vítrea. US-A-2.271.366 não estuda a influência dos óxidos alcalinos. Além disso, os exemplos da tabela 1 da US-A-2.271.366 indicam que quando a taxa de zircônia é inferior a 22,1% uma fase cristalina de mulita aparece, o que conduz a um enfraquecimento da resistência à corrosão pelo vidro fundido.

US-A-2.438.552 descreve produtos AZS que comportam, em peso, 45 a 70% de Al_2O_3, 14 a 40% de ZrO_2, 9 a 12% de SiO_2, 1 a 2,2% de Na_2O, 0,4 a 1,7% de óxido de ferro e de 0,2 a 0,8% de MgO + CaO. Estes

produtos, comportando um grande número de óxidos, são entretanto custosos para fabricar. US-A-2.438.552 não sugere que alguns destes óxidos sejam opcionais.

US-A 2.271.366, equivalente de FR 883.990, refere-se a produtos AZS que comportam mais de 75% de Al_2O_3+ZrO_2 e podendo eventualmente conter espécies alcalinas como Na_2O. A taxa de sílica deve então ser inferior a 10%.

Nenhum dos documentos US-A-2.271.366, US-A-2.438.552 e US-A-2.271.366 aborda apenas o problema da exsudação da fase vítrea como origem de defeitos no vidro.

EP 0.939.065 B1 propõe reduzir a taxa de exsudação dos produtos AZS que contêm 20 a 59% zircônia acrescentando B_2O_3, P_2O_5 e pelo menos um dos óxidos do grupo SnO_2, ZnO, CuO e MnO_2. A adição destes óxidos, que não estão presentes como impurezas nas matérias primas clássicas, conduz a um custo adicional de fabricação e a eventuais problemas de coloração.

Os produtos AZS comercializados atualmente, como o ER-1681, o ER-1685 ou o ER-1711 fabricados pela empresa Saint-Gobain SEFPRO, contêm, em peso, de 45 a 50% de Al_2O_3, de 32 a 40% de ZrO_2, de 12 a 16% de SiO2 e cerca de 1% de Na_2O. Estes produtos convêm ainda para a fabricação dos fornos de vidraria, notadamente para as zonas em contacto com o vidro fundido, a superestrutura, ou seja as paredes sob a abóbada fora de contacto com o vidro fundido, e a abóbada dos fornos de vidraria. Entretanto, para reduzir o número de defeitos e assim melhorar os rendimentos, os produtos utilizados atualmente nas superestruturas e abóbadas não são inteiramente satisfatórios. Às temperaturas de funcionamento dos fornos de vidraria nos quais eles são utilizados, ou seja cerca de 1500°C ao nível da superestrutura, problemas de exsudação da sua fase vítrea podem aparecer.

Existe então uma necessidade para novos produtos refratários AZS fundidos e moldados que comportam um mínimo de constituintes diferentes e apresentando uma baixa taxa de exsudação a cerca de 1500°C.

O objetivo da invenção é responder a esta necessidade.

De acordo com a invenção, atinge-se este objetivo através de um produto refratário fundido e moldado de tipo AZS, notável pelo fato de que apresenta a seguinte composição química, em porcentagens em peso:

ZrO_2: 15,5 a 22%,

SiO_2: 10,5 a 15%

$Na_2O+K_2O+Li_2O$: 1,0 a 2,5%

Impurezas: < 1%

Al_2O_3: complemento para 100%.

Os inventores descobriram assim que, de maneira surpreendente, pode-se reduzir a exsudação dos produtos AZS ajustando-se a relação entre os diferentes constituintes dos produtos AZS clássicos, sem adicionar espécies suplementares. A fabricação é simplificada e com custo reduzido.

Como se verá mais detalhadamente em seguida à descrição, o domínio de análise química do produto de acordo com a invenção permite igualmente assegurar uma boa viabilidade industrial das peças.

Salvo menção contrária, todas as porcentagens são porcentagens em peso.

Por «impurezas», entende-se os seguintes constituintes, presentes nas matérias primas utilizadas ou resultantes da fabricação do produto: os halogênios, por exemplo o flúor, o cloro... , os óxidos de cálcio, de magnésio, de boro, de fósforo, de cromo, de titânio e de ferro. O teor total de impurezas é inferior a 1% e, preferivelmente, o teor de cada espécie de impureza é inferior a 0,5%. De preferência ainda, o teor total de impurezas é inferior a 0,5% e/ou o teor de cada espécie de impureza é inferior a 0,1%.

O teor de zircônia revelou-se ter uma influência essencial sobre a exsudação e deve ser mantido inferior a 22%, de preferência inferior a 19%.

Em contrapartida, ele não deve ser demasiado baixo senão o produto perde sua resistência em serviço. Com efeito, a zircônia é um constituinte muito refratário e que oferece muito boa uma resistência química a alta temperatura. De acordo com a invenção, o teor de ZrO_2 é superior a 15,5%, de preferência a 16%.

Os inventores descobriram igualmente que a relação em peso Al_2O_3/ZrO_2 influencia a eficácia da resistência à exsudação. De preferência, a relação em peso Al_2O_3/ZrO_2 é superior ou igual a 2,9, preferivelmente a 3, de preferência ainda 3,7. De acordo com a invenção, a relação em peso Al_2O_3/ZrO_2 é preferivelmente inferior ou igual a 5,5.

O teor de sílica é superior ou igual a 10,5%, de preferência 12%. Vantajosamente, a viabilidade do produto é melhorada. A viabilidade é representativa da taxa de peças que não apresentam fissuras após fabricação que as tornam não em conformidade para uma aplicação em um forno de vidraria.

O teor de sílica é inferior ou igual a 15%. Vantajosamente, a sua resistência mecânica a alta temperatura, ou seja a mais de 1500°C, é melhorada.

A sílica é o constituinte principal da fase vítrea. Preferivelmente a taxa de fase vítrea é superior ou igual a 17%, preferivelmente 19%, e/ou inferior ou igual a 24%, de preferência a 22%, em porcentagens em peso.

A presença de óxido de sódio e/ou de potássio e/ou de lítio nos produtos AZS é bem conhecida pelo especialista. Ela é classicamente necessária para conferir à fase vítrea características físicas e químicas adaptadas. De acordo com a invenção, o teor de $Na_2O+K_2O+Li_2O$ deve ser

compreendido entre 1 e 2,5%.

De preferência, a relação ponderal $SiO_2/(Na_2O+K_2O+Li_2O)$ é superior a 7 e/ou inferior a 9, preferivelmente ainda inferior a 8. Vantajosamente, a resistência a exsudação dos produtos de acordo com a invenção é melhorada.

Por razões de custo, utiliza-se preferivelmente o óxido de sódio.

Os produtos de acordo com a invenção diferem dos produtos AZS clássicos pela sua composição cristalina particular. Eles são, com efeito, constituídos exclusivamente de cristais de coríndon e zircônia livres em uma fase vítrea e estão isentos de cristais eutéticos alumina-zircônia.

Os seguintes exemplos limitativos são dados com o objetivo de ilustrar a invenção.

Os produtos fabricados para estes exemplos são elaborados a partir de matérias primas «clássicas». Em particular, utilizou-se a alumina, areia de zirconita, o carbonato de sódio bem como a zircônia CC10 comercializada pela empresa Saint-Gobain ZIRPRO.

As impurezas, em sua maioria, são constituídas dos óxidos de cálcio e de magnésio.

Os produtos foram obtidos por fusão das matérias primas em um forno de fusão elétrico de tipo Héroult, a carga das matérias primas sendo aquecida através de um arco longo.

Condições oxidantes e uma agitação foram mantidas durante o aquecimento por insuflação de oxigênio.

A tabela 1 fornece as composições de produtos testados bem como o resultado dos testes sofridos por estes produtos.

O exemplo 1 corresponde um produto de referência.

«FV» significa "Fase Vítrea". «ND» significa «Não Determinado». A viabilidade é julgada «boa» se um bloco, de dimensões

250x200x250mm, não apresenta fissuração dita «atravessante» e/ou de comprimento superior a 20 mm. Tais defeitos podem com efeito conduzir à desintegração completa do bloco durante sua utilização em forno de vidraria.

O teste A permite avaliar a resistência dos produtos à exsudação. Amostras dos produtos testados, sob forma de barras de um comprimento de 100 mm e um diâmetro de 24 mm, são submetidas a dois ciclos de 4 horas a 1500°C, a subida e a descida em temperatura de 100°C/h. Mede-se a variação de volume (em %) da amostra após estes dois ciclos, o que corresponde ao valor de exsudação expresso em %. Considera-se que um produto é particularmente vantajoso quando esta variação de volume é inferior a 1,5%, esta obtida com o produto de referência sendo de 3,5%.

O teste B permite avaliar a resistência à corrosão em fase vapor. Com efeito, existe nos fornos de vidraria uma atmosfera corrosiva devida à volatilização de certos elementos que entram na composição do vidro em elaboração. Esta atmosfera corrosiva transforma os produtos à alta temperatura e acarreta um enfraquecimento que pode se traduzir por uma desestruturação em serviço. O teste B é efetuado à 1500°C durante 100 horas em uma atmosfera sódica. A tabela 1 fornece a espessura, em mm, da zona transformada. Considera-se que um produto pode ser aceitável apenas se esta espessura é inferior àquela obtida com o produto de referência, ou seja inferior a 5,5 mm.

O teste C permite avaliar a resistência dos produtos ao enfraquecimento sob carga. Consiste em medir a deformação de uma amostra submetida a uma carga de 0,2 MPa durante uma subida rápida em temperatura, a 250°C/h, até atingir 1745°C. Mede-se a temperatura na qual a amostra se abaixa de 0,25%. Esta temperatura é dada em °C na tabela 1. Considera-se que um produto pode ser aceitável apenas se esta temperatura é pelo menos esta obtida com o produto de referência, ou seja 1740°C.

A tabela 1 permite fazer as seguintes observações:

Tabela 1

Nº	Al_2Os	ZrO_2	SiO_2	Na_2O	PV (%)	Al_2O_3/ZrO_2	SiO_2/Na_2O	Viabilidade	Teste A (%)	Teste B (mm)	Teste C (°C)
1	53,6	**31**	14	1,4	21	1,7	10	Boa	3,5	5,5	1740
2	52,9	**30,1**	15	2,0	24	1,8	7,5	Boa	**4,8**	ND	ND
3	61,4	**26,6**	**10,3**	1,7	**17**	2,3	6,1	**Fendas**	ND	ND	ND
4	60,6	**25,8**	12,0	1,6	19,2	2,3	7,5	Boa	3,3	ND	ND
5	62,0	**24,3**	12,0	1,7	19,5	2,6	7,1	Boa	2,8		ND
6	62,3	**23,1**	13,3	1,3	20	2,7	10,6	Boa	1,7	ND	ND
7	63,2	**22,4**	12,8	1,6	20	2,8	8	Boa	1,6	ND	ND
8	64,4	21,6	12,9	1,1	18,5	3,0	11,7	Boa	1,2	ND	ND
9	63,6	21,6	12,8	2,0	21,5	2,9	6,5	Boa	0,9	3,5	ND
10	68,1	21,0	**10,0**	0,9	**17**	3,2	11,1	**Fendas**	ND	ND	ND
11	62,8	21,0	15,0	1,2	21	3,0	12,5	Boa	0,8	ND	>1745
12	64,8	20,7	12,6	1,8	22,0	3,1	7,0	Boa	0,9	ND	ND
13	65,6	20,5	11,3	1,6	19,5	3,2	7,1	Boa	0,6	ND	ND
14	66,8	19,9	**9,7**	1,7	**16,7**	3,4	5,8	**Fendas**	ND	ND	ND
15	65,7	19,8	13,2	1,3	19,5	3,3	10,1	Boa	0,7	ND	ND
16	65,5	19,7	13,3	1,5	20,5	3,3	8,6	Boa	1,0	ND	ND
17	65,8	19,4	13,7	1,1	19,0	3,4	12,5	Boa	1,0	ND	ND
18	66,7	18,4	13,1	1,8	21	3,6	7,3	Boa	0,1	3,5	ND
19	66,4	18,4	13,5	1,7	21,5	3,6	7,9	Boa	0,4	ND	ND
20	66,4	18,1	14,2	1,3	20,5	3,7	10,6	Boa	0,8	ND	ND
21	66,2	18,0	14,1	1,7	22,0	3,7	8,2	Boa	0	ND	ND
22	67,0	17,8	13,3	1,8	21,5	3,8	7,2	Boa	0	ND	ND
23	66,5	17,8	13,9	1,8	22,0	3,7	7,9	Boa	0	3,0	ND
24	68,3	17,8	12,0	1,9	20,0	3,8	6,3	Boa	0,1	ND	ND
25	58,8	17,3	12,7	1,2	19,0	4,0	10,7	Boa	0,6	ND	ND
26	67,0	17,2	14,0	1,8	22,0	3,9	7,6	Boa	0	ND	>1740
27	67,3	17,2	13,7	1,8	22	3,9	7,7	Boa	0	ND	ND
28	72,2	17,2	**9,8**	0,8	14,0	4,2	12,0	**Fendas**	ND	ND	ND
29	65,8	16,9	**15,2**	2,1	**24,5**	3,9	7,2	Boa	0	ND	**1730**
30	68,2	16,9	13,1	1,8	21,5	4,0	7,1	Boa	0	ND	ND
31	69,6	16,8	12,0	1,6	19,0	4,1	7,7	Boa	0	ND	ND
32	70,3	16,5	12,1	1,1	17,5	4,3	11,2	Boa	1,3	ND	ND
33	69,1	16,1	13,0	1,8	21,5	4,3	7,1	Boa	0	ND	ND
34	70,4	16	12,6	1,0	17,5	4,4	12,6	Boa	0,7	ND	ND
35	67,6	16	14,0	2,4	23	4,2	5,8	Boa	0	ND	ND
36	70,1	15,9	12,3	1,7	20	4,4	7,4	Boa	0	ND	ND
37	70,1	15,8	12,3	1,7	20,0	4,4	7,2	Boa	ND	3,0	ND
38	73,2	15,8	**9,7**	1,3	**16,0**	4,6	7,5	**Fendas**	ND	ND	ND
40	67,3	15,5	**15,0**	2,1	**24,5**	4,3	7	Boa	0	ND	**1723**
41	70,5	15,5	12,4	1,6	20	4,5	7,6	Boa	0	ND	1744
42	68,6	**15,2**	13,41	1,7	21	4 ,5	7,9	Boa	0	**5,7**	ND
43	70,9	**14,4**	12,8	1,8	21	4,9	7,1	Boa	0	**6,1**	ND

A viabilidade dos produtos é boa quando a taxa de sílica for superior a 10,5%, de preferência superior a 12% e quando a quantidade de fase vítrea for superior a 19%.

Os resultados ao teste A são significativamente melhorados em

relação ao produto de referência quando a taxa de zircônia for inferior a 22%. Os resultados ao teste A se tornam muito bons, com uma taxa de exsudação inferior a 0,5%, quando a taxa de zircônia for inferior a 19%, em particular se a relação da taxa de sílica à taxa de soda for inferior a 9, de preferência inferior a 8.

Os produtos que apresentam os melhores resultados têm uma relação Al_2O_3/ZrO_2 superior ou igual a 2,9. De preferência, os produtos de acordo com a invenção apresentam uma relação Al_2O_3/ZrO_2 inferior ou igual a 4,5.

A resistência à corrosão em fase vapor, medida pelo teste B, é melhorada em relação àquela do produto de referência. Para isto é necessário manter a taxa zircônia acima 15,5%.

Para se ter um resultado pelo menos equivalente àquele do produto de referência no teste C, a quantidade de fase vítrea deve ser inferior a 24%, de preferência inferior a 22%.

Os resultados dos testes B e C demonstram a possibilidade de utilizar os produtos da invenção nas superestruturas ou nas abóbadas dos fornos de vidraria.

Além disso, os inventores observaram que os produtos de acordo com a invenção apresentam um comportamento dilatométrico melhorado em relação ao produto AZS de referência, a retração volumétrica à transformação da zircônia liga sendo baixa. Vantajosamente, os problemas de abertura de juntas de blocos são limitados.

A análise cristalográfica dos produtos da invenção revela geralmente 15,5 a 22% de cristais de zircônia livre, 17 a 23% de fase vítrea, o complemento coríndon. A porosidade, medida pela relação do volume dos poros ao volume aparente total, é inferior a 5%.

Como isto aparece claramente agora, o produto de acordo com a invenção apresenta uma exsudação reduzida e uma boa viabilidade

industrial. Vantajosamente, o produto de acordo com a invenção pode ser fabricado por meios dos únicos constituintes dos produtos AZS clássicos, sem acrescentar espécies suplementares. A fabricação é simplificado e de um custo reduzido.

Naturalmente, a presente invenção não se limita aos modos de realização descritos e representados que são fornecidos a título de exemplos ilustrativos e não limitativos.

Em particular, a invenção não é limitada pelo processo de fabricação ou pelo o forno de fusão empregado. Qualquer processo classicamente utilizado para fundir e moldar produtos AZS pode ser empregado.

Um exemplo de processo adaptado para fundir as matérias primas por exemplo é descrito na patente FR 1.208 577. De acordo com este processo, o comprimento do arco é regulado para que a sua ação redutora seja mínima, o arco ou borbulhamento de gases, de preferência oxidante, por exemplo do ar ou do oxigênio que assegura uma agitação da massa fundida. O comprimento do arco pode, por exemplo, ser determinado para coincidir com fenômeno do arco sibilante.

REIVINDICAÇÕES

1. Produto refratário fundido e moldado de tipo AZS, caracterizado pelo fato de que compreende uma análise química que compreende, em porcentagens em peso:

ZrO_2 : 15,5 a 22%,

SiO_2 : 10,5 a 15%

$Na_2O+K_2O+Li_2O$: 1,0 a 2,5%

Impurezas : < 1%

Al_2O_3 : complemento para 100%.

2. Produto de acordo com a reivindicação 1 , caracterizado pelo fato de que a relação ponderal Al_2O_3/ZrO_2 é superior ou igual a 2,9 e/ou inferior ou igual a 5,5.

3. Produto de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a relação ponderal $SiO_2/(Na_2O+K_2O+Li_2O)$ é inferior a 9.

4. Produto de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a relação ponderal $SiO_2/(Na_2O+K_2O+Li_2O)$ é inferior a 8.

5. Produto de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a relação ponderal $SiO_2/(Na_2O+K_2O+Li_2O)$ é superior a 7.

6. Produto de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o teor de ZrO_2, em porcentagens em peso, é inferior ou igual a 19%.

7. Produto de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o teor total de impurezas é inferior a 0,5% e/ou o teor de uma espécie de impureza qualquer é inferior a 0,1%, em porcentagens em peso.

8. Produto de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a taxa de fase vítrea é superior ou igual a

17% e/ou inferior ou igual a 24%.

9. Produto de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a taxa de fase vítrea é superior ou igual a 19% e/ou inferior ou igual a 22%.

10. Produto de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que é usado em uma superestrutura ou uma abóbada de um forno de vidraria.

RESUMO

"PRODUTO REFRATÁRIO FUNDIDO E MOLDADO DE TIPO AZS"

Produto refratário fundido e moldado de tipo AZS, apresentando uma análise química que compreende, em porcentagens em peso: ZrO_2 : 15,5 a 22%, SiO_2 : 10,5 a 15%, $Na_2O+K_2O+Li_2O$: 1,0 a 2,5%, impurezas: < 1%. Aplicação em fornos de vidraria em particular a superestruturas e abóbadas de fornos de vidraria.