

PATENTES DE INVENCION

B. 831

253763

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de fabricación de refractarios especiales".

=====

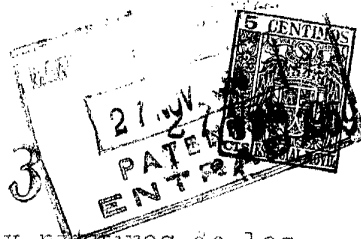
*Solicitante:* PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques, de nacionalidad francesa, residente en 23, Rue Balzac, Paris, FRANCIA.

=====

En ciertos casos, es preciso hacer uso de refractarios que sean capaces, no solo de resistir a una temperatura elevada, sino, asimismo, al vacío y a ciertos ataques químicos particularmente peligrosos

5. en semejantes condiciones.

21 763



Los carburos, boruros y nitruros de los metales refractarios como son el tungsteno, molibdeno, tantalio, titanio, circonio, etc. etc., pueden ser utilizados con este objeto.

5. Ya ha sido propuesto fabricar semejantes compuestos por síntesis a partir de dichos elementos, y los carburos, nitruros o boruros de metales refractarios una vez triturados, procediéndose a su aglomeración y sinterización, con objeto de obtener las piezas de forma, ladrillos, tubos, etc., utilizables en los hornos.

10. El presente invento, derivado de las investigaciones del Sr. Louis RUEILLE, tiene por objeto un nuevo procedimiento de fabricación de este género de refractarios especiales, que consiste en llevar a cabo la síntesis de los carburos, boruros o nitruros de metales refractarios a partir de sus elementos, metales y metaloides, y la sinterización a temperatura elevada de los productos obtenidos, simultáneamente y en una operación única. La materia refractaria se fabrica así durante el transcurso de la propia sinterización, lo cual permite evitar la combinación previa de los elementos y su trituración, economizándose múltiples manipulaciones y operaciones costosas.

15. La combinación de los metaloides con los metales refractarios es generalmente exotérmica, y este desprendimiento de calor puede provocar un aumento demasiado brusco de la temperatura de las piezas refractarias durante el transcurso de la elaboración

20.  
25.  
30.

253763



y dar lugar, de este modo, a la formación de grietas y la aparición de deformaciones que harían que el producto refractario fuese así inutilizable.

5. Un punto importante del presente invento consiste, pues, en adoptar un procedimiento de carga del horno y una cadencia de progresión ascensional de la temperatura que permita evitar cualquier grieta o deformación de los productos obtenidos.

10. La densidad de carga del horno, el decir, el peso de producto refractario por unidad de volumen del horno, depende simultáneamente del género del refractario y de la forma de las piezas que se desea elaborar. Por ejemplo, los ladrillos de carburo de molibdeno pueden ser fabricados por medio del procedimiento objeto del presente invento sin necesidad

15. de tomar precauciones especiales, con una gran densidad de carga y una progresión ascensional de temperatura regular de 50 grados centígrados por hora hasta alcanzar la temperatura de sinterización de 1.900° C.

20. La síntesis del carburo, que se produce hacia los alrededores de los 1.000° C no modifica de forma apreciable la curva de temperatura.

25. Contrariamente, la síntesis del boruro de titanio  $Ti B_2$  a partir del titanio y del boro, desprende una cantidad de calor importante y la densidad de carga del horno deberá ser más reducida que cuando se trata del carburo de molibdeno. Para piezas refractarias en forma de elementos tubulares, cuya superficie exterior es muy importante en relación con el peso,

30. la densidad de carga podrá ser más elevada que para

253763



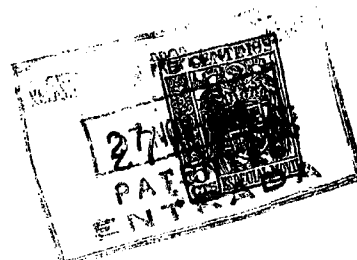
ladrillos de dimensiones normales (220 x 110 x 30 mm )  
cuyo peso por unidad de superficie exterior es aproxima-  
damente unas 40 veces mayor.

- En realidad, cuando se trata de ladrillos
5. de una mezcla de boro y titanio de la dimensión indi-  
cada anteriormente, y con una densidad de carga del  
horno equivalente a 200 gramos por litro, se comprue-  
ba que a la temperatura de síntesis, o sea 900°C,  
se produce un aumento brusco de temperatura de 160°C
10. que no perjudica la calidad de los ladrillos de boro-  
ro de titanio, los cuales son perfectamente sanos des-  
pués de la sinterización. Sin embargo, es preferible  
no sobrepasar dicha densidad de carga.

- Complementos de tubos de titanio y boro
15. de 50 mm de diámetro exterior, 40 mm de diámetro inte-  
rior y 70 mm de longitud y una densidad de carga de  
500 gramos por litro, el desprendimiento de calor en  
el momento de la síntesis no tiene, prácticamente,  
ninguna influencia sobre la curva de temperatura. Así,
20. pues, se podría aumentar la densidad de carga sin  
inconveniente alguno si las dimensiones de las piezas  
así lo permitiese.

- Contrariamente, si se trata de ladrillos  
de mayores dimensiones, que sobrepasen de 200 x 110 x
25. 30 mm, sería conveniente adoptar una densidad de car-  
ga más reducida que los 200 gramos por litros antes  
indicados. Las condiciones más favorables podrán ser  
determinadas por la experiencia.

- Según una de las formas de ejecución del
30. invento, es posible introducir el metaloide en forma



gaseosa, dando forma previamente únicamente al metal solo. Este es el caso de los nitruros o carburos, cuyo nitrógeno puede ser introducido en forma de nitrógeno o de amoniaco y el carbono en forma de hidrocarburos. En este caso existe la posibilidad de frenar el aumento de la temperatura en el momento de la síntesis, limitando el caudal gaseoso inyectado, lo cual puede permitir aumentar sin inconveniente alguno la densidad de carga del horno.

5. En el caso de los carburos, la aportación de carbono puede, asimismo, llevarse a cabo en forma de hidrocarburos líquidos o sólidos, por ejemplo, de brea, la cual sirve al mismo tiempo de plastificante.

10. El invento permite, asimismo, llevar a cabo simultáneamente la purificación de uno o varios de los elementos que entran en reacción. Así, por ejemplo, la fabricación de piezas de forma compuestas por boruros refractarios puede realizarse a partir de boro técnico de 75 - 80 % ( el boro técnico preparado por reducción del anhídrido bórico por el magnesio contiene, efectivamente, una proporción de un 20 a un 25% de Mg ). En semejantes condiciones, se llevan a cabo simultáneamente tres operaciones, a saber:

- la purificación del boro,
- 25. - la síntesis del boruro,
- la aglomeración.

Por otra parte, se ha comprobado el hecho sorprendente de poder fabricar en una operación única, piezas refractarias a partir de metales compuestos por pedazos de granulometría gruesa, siempre y cuando la

30.



aportación del metaloide tiene lugar en fase gaseosa. Por ejemplo, se obtienen piezas de nitruro de circonio de pureza teórica a partir del metal compuesto por granos de 10 milímetros.

5. Los ejemplos que figuren a continuación, que no constituyen en modo alguno ninguna limitación en cuanto a las posibilidades del presente invento, permitirán comprender de mejor modo las posibilidades del mismo.

10. EJEMPLO 1.-

Fabricación de ladrillos de carburo de molibdeno.

Se mezcla en seco :

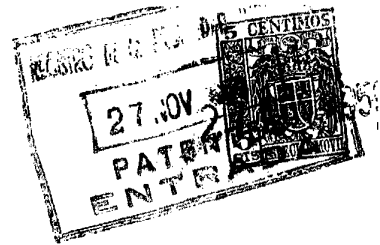
- 15. - 210 kg de molibdeno en polvo, granulometría malla 200. ( o sea, más pequeño que 0,08 mm ),
- 21 kg de brea seca, de un 60% de carbono fijo, granulometría malla 80 (más pequeño de 0,2 mm )

20. El producto homogeneizado, a razón de 3.800 g por pieza a moldear, se prensa con una presión de 1 tonelada por  $\text{cm}^2$  en un molde de acero de 200 x 100 mm, manteniéndose la presión durante un minuto. El aglomerado crudo obtenido alcanza un espesor de 35mm.

25. Se carga en la solera ( 1x 0,75 m ) de un horno eléctrico de resistencias de 100 kw, altura 0,30 m, 60 aglomerados ( en total, unos 225 kg de peso ), colocados sobre la cara de 220 x 35 mm. Sin dejar de mantener una corriente de hidrógeno en el horno, se eleva progresivamente la temperatura, con un ritmo de 500 C/ hora hasta alcanzar 1.900°C,

30.

100703



temperatura que se mantiene durante 6 horas. Se deja enfriar la carga manteniendo constantemente una atmósfera de hidrógeno. Al sacarlos del horno, a unos 150-200° C, los ladrillos miden 194 x 97 x 31 mm y su densidad es cercana de 6,5.

EJEMPLO 2

Fabricación de ladrillos de boruro de titanio.

Se mezcla en seco :

- 10. - 30 kg de titanio en polvo, granulometría malla 25 (más pequeño que 0,7 mm ),
- 17 kg de boro técnico, de 80 %, en polvo, granulometría malla 200.

El producto homogeneizado seco, se prensa con una presión de 1 tonelada por  $\text{cm}^2$ , a razón de 1800 g por pieza a moldear, en un molde de acero de 220 x 110 mm.

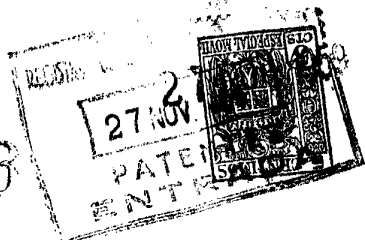
El aglomerado crudo obtenido tiene un espesor de 30 mm.

20. Se carga en la solera ( 1 x 0,75 m) del mismo horno eléctrico que en el ejemplo 1, 25 aglomerados, colocados sobre la cara de 220 x 30 mm, o sea, en total una carga de 45 kg.

Estando el horno en vacío (menos de 0,1 mm Hg absoluto), se gradúa la progresión ascensional de la temperatura según un ritmo de 50° C por hora, hasta alcanzar 900° C. En este punto da comienzo la formación del boruro. La exotermicidad de la reacción provoca un aumento momentáneo de la temperatura de la masa tratada, muy aparente en los aparatos de control

30.

37763



y equivalente a 1600° C en un lapso de 15 minutos. Una vez que la reacción queda terminada, se aumenta la carga en 10 horas hasta alcanzar 1.900° C, temperatura que se mantiene durante 6 horas.

5. A su salida del horno y después de enfriamiento, en vacío, los ladrillos miden 226 x 113 x 31. Dichos ladrillos están exentos de magnesio. La experiencia ha demostrado que era prácticamente imposible, en el horno utilizado, de cargar más de 25 ladrillos por operación.
- 10.

EJEMPLO 3

Fabricación de tubos de boruro de titanio.

Se mezcla en seco :

- 17 kg de titanio en polvo, granulometría malla 25 (más pequeño que 0,7 mm),
  - 9,6 kg de boro técnico, de 80 %, en polvo, granulometría malla 200.
- 15.

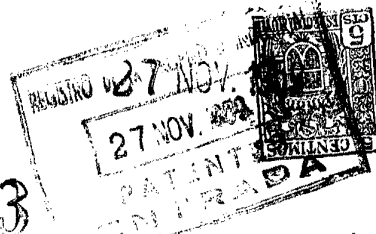
El producto homogeneizado seco, se prensa con una presión de 1,2 toneladas por cm<sup>2</sup>, a razón de 250 g por pieza a moldear, en el espacio anular comprendido entre un cilindro hueco de 55 mm de diámetro y un mandril macizo coaxial de 40 mm de diámetro. El aglomerado crudo obtenido tiene así una longitud de 70 mm. Se carga en una solera (0,45 x 0,45 m) de un horno, en vacío, de 50 kW y 0,44 m de altura, 100 aglomerados cilíndricos, colocados con el eje horizontal, en dos filas verticales paralelas.

20.

25.

Estando el horno en vacío (menos de 0,1 mm Hg absoluto), se gradúa la progresión ascensional de la temperatura según un ritmo de 50° C por hora, hasta

30.



2763

alcanzar 1.900° C, temperatura que se mantiene después durante seis horas.

Debido a la reducida masa cargada en relación con el volumen del horno, no es de temer ningún embalamiento de la reacción. Los tubos, a su salida de los hornos después de haberlos dejado enfriar, conservan prácticamente sus dimensiones iniciales.

EJEMPLO 4

10. Fabricación de tubos de nitruro de circonio.

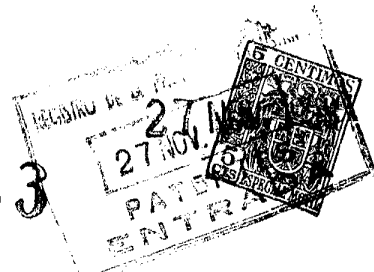
En el mismo molde del ejemplo 3, se cargan 300 g de circonio metálico en granos sin clasificar, pero menores de 2 mm. Se prensa aplicando una presión de 1,2 toneladas por cm<sup>2</sup>. El aglomerado obtenido presenta una longitud de 74 mm. En el mismo horno que en el ejemplo 3 se cargan 100 aglomerados. Se hace el vacío y se eleva la temperatura hasta 1.200° C en dos horas. Se inyecta entonces nitrógeno puro, con un caudal de 20 litros por minuto, controlado por medio de un rotámetro. El final de la reacción queda indicado por la interrupción de la absorción de nitrógeno. Entonces, se eleva la temperatura hasta 1.900° C en tres horas, manteniendo esta temperatura máxima durante seis horas.

20. Después de enfriados, se sacan del horno los tubos de nitruro de circonio puro, cuyas dimensiones aproximadas son las siguientes :

- Diámetro interior ..... 43,5 mm
- Diámetro exterior ..... 66 mm
- 30. - Longitud ..... 81 mm

253763

R. C. F. A.



- Describir suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
5. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 26 de noviembre de 1.958, nº
10. 780.324, accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención por 20 años en España : " Procedimiento de fabricación de refractarios especiales " ; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento de fabricación de refractarios especiales de carburos, boruros y nitruros de metales refractarios como, por ejemplo tungsteno, molibdeno, tantalio, titanio, circonio, caracterizándose porque consiste en llevar a cabo, en una sola operación, la síntesis de estos cuerpos a partir de sus elementos, metales y metaloides y su sinterización a temperatura elevada.
20. 2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el peso del refractario cargado por unidad de volumen del horno está en relación con la cantidad de calor desprendido por la combinación de los elementos y la relación de la superficie de radiación
25. de las piezas fabricadas con su propio peso.
- 30.

253763



- 3.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque uno de los elementos, por lo menos, que entra en reacción, queda purificado durante el transcurso de la fabricación del refractario.
5. 4.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se fabrican refractarios de carburos o nitruros, introduciendo el metaloide en forma de gas según un caudal graduado de modo que se evite cualquier subida brutal de la temperatura.
10. 5.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el metaloide queda introducido en estado gaseoso y se utilizan metales en grano, cuya granulometría puede alcanzar hasta 10 mm.
15. 6.- Procedimiento de fabricación de refractarios especiales; Tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.
20. Madrid,
- Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques

27 NOV. 1959

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
P.P.