

273523

-1-



273523

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

.....  
PATENTE DE INVENCION

por VEINTE ..... años en España, por "PROCEDIMIENTO PARA

PREPARAR PRODUCTOS REFRACTARIOS CRISTALINOS"  
.....  
.....

a favor de

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

domiciliado en WILMINGTON, Delaware, EE. UU.

Inventor: Herbert Talsma

Prioridad: Solicitudes de Patente estadounidenses  
nºs. 82.053 del 11-ENERO-1961, 133.977  
del 25-AGOSTO-1961 y 162.320 del 22-  
DICIEMBRE-1961

-AR-



273523

El presente invento se refiere a un nuevo y útil artículo de comercio, así como a un procedimiento para su fabricación. Más específicamente se refiere a un producto refractario y a un procedimiento para su fabricación.

5 Uno de los objetos del presente invento es el proporcionar un cuerpo perfilado refractario de gran resistencia a la flexión, elevada resistencia a choques térmicos, alta resistencia a la abrasión, y con un grado de porosidad controlable, pudiéndose dar a dicho cuerpo refractario cualquier forma predeterminada con un grado de precisión muy grande.

10 Otro de los objetos es el proporcionar un procedimiento para la oxidación "in situ" de un conjunto de partículas metálicas contiguas, formando con ello un producto refractario del óxido de dicho metal.

15 Estos y otros objetos del presente invento se irán poniendo de manifiesto en el curso de la descripción y reivindicaciones siguientes.

La figura I del dibujo representa una microfotografía de una superficie base de la estructura del presente invento ampliada aproximadamente cuatro veces, caracterizada de manera más particular en el Ejemplo 1.

20 La figura II es un dibujo esquemático de un fragmento de una esquina de una estructura de nido de abeja de acuerdo con el presente invento, caracterizada de manera más particular en el Ejemplo 2.

La figura III es una microfotografía ampliada cuatro veces de la superficie de una estructura de acuerdo con el presente invento, caracterizada de manera más particular en el Ejemplo 4.

25 La fig. IV es una microfotografía ampliada alrededor de 270 veces de una sección del ladrillo del Ejemplo 10o.

La fig. V es una microfotografía ampliada alrededor de 20 veces de una sección de una estructura preparada sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 11.

30 La fig. VI es una representación diagramática de un tipo de producto



273523

Formado de acuerdo con el presente invento, descrito más detalladamente más abajo.

La fig. VII es una microfotografía ampliada alrededor de 150 veces, de una sección de una estructura preparada sustancialmente del modo descrito en el Ejemplo 15c.

La fig. VIII es un diagrama de un segmento tipo de producto formado de acuerdo con el presente invento, que será descrito detalladamente más abajo.

El presente invento ofrece un cuerpo cristalino refractario, que se caracteriza por una porosidad de entre aproximadamente 20% a alrededor de 90% que está constituido por una serie de capas de óxido de metal que tienen por lo menos una dimensión mínima y que están constituidas por (A) el óxido formado mediante oxidación "in situ" con oxígeno gaseoso, de un metal perteneciente a la serie del aluminio, berilio, calcio, cromo, columbio, cobre, hafnio, hierro, magnesio, níquel, silicio, tántalo, torio, titanio, circonio y las aleaciones en que dichos metales constituyen el componente predominante, y (B) en un compuesto de (A) y el óxido de un metal distinto de los citados bajo (A), que forme parte de la serie de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, vanadio, oro, molibdeno, tungsteno, cobre, plata, cinc, antimonio y bismuto, conteniendo dicho compuesto desde alrededor de 4,6% a aproximadamente 99,95% de dicho óxido metálico formado "in situ", y desde alrededor de 0,02% a aproximadamente 20% de dicho óxido de un metal distinto; el cuerpo cristalino refractario se caracteriza asimismo por un contenido de metal residual de la formación de (A), no superior a alrededor de 85%, y en caso de existir, no más de alrededor de 95% de una materia refractaria de relleno, siendo dicho relleno cristalino y sustancialmente sin fundir. Este producto se obtiene por un procedimiento que consiste en poner en contacto íntimo las superficies de (A) de aproximadamente 5% a alrededor de 99,98% en peso de partículas de un metal consistente en aluminio, co-



273523

5 lumbio, cobre, hafnio, torio, hierro, niquel, berilio, calcio, cromo,  
magnesio, tantaló, circonio, titanio y silicio, y aleaciones, con (B)  
alrededor de 0,02 a 20% en peso de un agente fundente de la clase con-  
sistente en (I) un óxido de un metal distinto al metal empleado para  
la formación de dicho cuerpo refractario y (II) un precursor de los  
10 óxidos de (I), siendo dichos óxidos de (I) de un metal de la clase  
consistente en metales alcalinos, metales alcalino-térreos, vanadio,  
cromo, molibdeno, tungsteno, cobre, plata, zinc, antimonio y bismuto, y  
(C) desde 0% a alrededor de 95% de un refractario cristalino de relleno  
en partículas, teniendo las masas en contacto de (A), (B) y (C) una  
porosidad, después de extraídas las materias volátiles, de por lo me-  
nos alrededor de 20%, después de lo cual se oxida dicho metal en la ma-  
sa de contacto mencionada por medio de oxígeno gaseoso a una temperatura  
de al menos 400°C e inferior a la que el relleno refractario funde,  
15 prosiguiéndose la oxidación durante el tiempo necesario para que se ob-  
tenga una ganancia en peso de por lo menos 10% calculada a base del pe-  
so del metal empleado.

20 Por "cuerpo refractario cristalino" debe entenderse que el óxido  
de su estructura difracta los rayos X de manera discreta, o sea, que  
no es un material vítreo. Por lo general es preferible que en la es-  
tructura final no exista nada más que una cantidad mínima de tal material  
vítreo, por ejemplo, no más de aproximadamente 10% en peso. Por "en par-  
tículas" debe entenderse que el material debe ser de un tamaño de par-  
tícula lo suficientemente pequeña para que pase a través de un tamiz  
25 de 8 mallas. Por un "relleno refractario" debe entenderse un carburo,  
nitruro o boruro, resistentes a la fusión, o bien los óxidos que se  
indican más abajo, y que se hallan presentes, bien sea en la estructura  
en bruto, o bien en la estructura calcinada, y que no son oxidables  
por el oxígeno gaseoso en las condiciones de la operación de calcinado.  
30 El término "sin fundir" se emplea en su aceptación usual de "no forma



273523

5 combinaciones cuando se funde junto con otros". El término "compuesto", incluye mezclas, combinaciones y soluciones densas. "Oxidación con oxígeno gaseoso" quiere decir que el oxígeno suministrado al metal se toma de la atmósfera ambiente, más bien que de otro óxido procedente de una  
10 reacción de tipo reductora (térmica). La oxidación por oxígeno gaseoso se caracteriza por un aumento de peso durante la calcinación, debido a la adición de oxígeno a la estructura, aumento de peso que no se experimenta en la reacción térmica, en la que la fuente de oxígeno está ya contenida en los sólidos de la estructura en bruto. El "oxígeno gaseoso" incluye aire, oxígeno puro y oxígeno diluido en cualquier gas inerte  
15 en la reacción. La porosidad de la estructura en bruto es esencial para permitir que los gases portadores de oxígeno penetren en su interior, Por "precursor del óxido" debe entenderse un material que, en las condiciones de calcinación, produce el óxido.

15 En todo cuerpo refractario formado de acuerdo con el presente invento, se ha observado que la estructura interior depende en amplio grado del porcentaje de peso del metal sin oxidar en la estructura en bruto, y de la morfología del metal. En general son posibles dos formas extremas de  
20 armazón interior, con una amplia gama de estructuras intermedias y mixtas entre ambos extremos. Las dos formas extremas, que serán descritas más ampliamente todavía, son las características por un "armazón integral" continuo y las que no tienen tal armazón. Son preferidas las que tienen un armazón integral continuo, debido a su extremadamente alta resistencia a choques térmicos, gran resistencia a la flexión y elevada  
25 resistencia a la abrasión.

30 Cuando se emplean cuerpos grandes, granulados o no granulados, por ejemplo, funiculares, aciculares o peliculares, que pueden obtenerse a partir de estructuras tales como filamentos, fibras continuas, hebras, hilos, pelos, copos, briznas, trizas, astillas, raspaduras, películas, láminas, cintas, o similares, en un porcentaje en peso de por lo menos



273523

5 alrededor de 20% de la totalidad de la composición bruta, se forma una estructura sustancialmente continua, de gran densidad y composición sustancialmente homogénea, a partir del óxido del metal. En la formación de esta estructura es preferible emplear por lo menos 0,1% en peso del agente fundente, que no existía más de aproximadamente 80% de relleno cristalino refractario en partículas, y que la porosidad de la estructura en bruto sea cuanto menos de aproximadamente 25% después de seca para eliminar las materias volátiles. Es preferible asimismo que los cuerpos metálicos no granulados tengan una dimensión de a lo menos 10 aproximadamente 10 milésimas de pulgada, una segunda dimensión de por lo, menos 0,5 milésimas de pulgada y una tercera dimensión de entre 0,5 y 125 milésimas de pulgada. La estructura en bruto se calienta preferentemente a una temperatura de alrededor de 700°C como mínimo, en una atmósfera de oxígeno y durante un periodo de tiempo suficiente para 15 provocar la oxidación de por lo menos la cantidad necesaria de metal para formar la estructura integral sustancialmente continua. Esto suele ocurrir cuando se ha incorporado a la estructura el oxígeno suficiente para que el peso del componente metálico original de la estructura en bruto aumente en por lo menos 10%.

20 La estructura formada de aluminio ha sido representada de manera diagramática en la fig. VI. Tal como se desprende de dicha figura, se forman cavidades 1, cuya forma corresponde sustancialmente a la de las partículas originales. Los espacios entre las cavidades, que corresponden aproximadamente a los espacios entre las partículas metálicas en la estructura en bruto, se han rellenado sustancialmente con el óxido metálico formado "in situ" 2. Poros 3, que aparecen espaciados entre las partículas metálicas en la estructura en bruto, y que no están rellenos del óxido metálico formado "in situ", se encuentran también en la estructura final. El relleno refractario está disperso en el óxido 2. A veces se puede encontrar 25 un fragmento de aluminio sin oxidar 5, sobre todo cuando la oxidación

30



273523

en el proceso de calcinación no es completa. Estructuras similares pueden verse fotografiadas a diversos aumentos en las Fig. IV y V. Las diversas partes han sido marcadas en las Fig. IV de manera correspondiente a las explicadas en la fig. VI, discutida más arriba. En la fig. IV las cavidades contienen relleno plástico debido a la técnica empleada en el pulido de las muestras para fines fotográficos a esta ampliación. Las propiedades de los materiales crean una limitación óptica bien definida entre el plástico y los sólidos del cuerpo refractario. Si bien no se desea establecer una teoría especial, es presumible que la intradistribución molecular mutua de los óxidos metálicos formados "in situ" sea la que forme la continuidad durante la formación y la expansión del óxido formado "in situ". La estructura final se caracteriza por una porosidad de entre aproximadamente 25% y alrededor de 90%. El metal preferido para formar estas estructuras es el aluminio. Cuando el armazón continuo de estos refractarios se forma a partir de aluminio, se caracteriza además por una estructura celular en la que las cavidades o poros de las células del cuerpo tienen un diámetro medio de entre aproximadamente 50 micras y alrededor de 500 micras. Los granos tienen una función densificadora (por ejemplo, una proporción media de perímetro en contacto con otros granos con relación al perímetro total, que puede ser considerada de entre aproximadamente 0,5 a 1,0. Se caracterizan además por un contenido de alúmina de alrededor de 32% a alrededor de 100% en peso, una resistencia a la flexión a 25°C y 1550°C (corregida a porosidad cero) de por lo menos 500 libras por pulgada cuadrada, una resistencia a choques térmicos tal, que el objeto no se rompe ni se corroe cuando la estructura, a temperatura ambiente, es expuesta bruscamente a una llama de 1500°C y una gran resistencia a la abrasión. Las estructuras de este tipo han sido explicadas en los Ejemplos 1 a 14.

En especial cuando se emplean pequeños cuerpos metálicos granulados en la estructura en bruto, en una concentración menor de aproximadamente



273523

20% en peso con relación a la estructura en bruto y en presencia de refractores cristalinos en partículas (tamaño de partícula que pueda pasar por un tamiz de 8 mallas y preferiblemente, a través de un tamiz de 20 mallas) en una cantidad de alrededor de 80 a 90% en peso con relación a la estructura en bruto, se forma un cuerpo refractario que no posee el "armazón integral" descrito anteriormente. Para formar esta estructura es preferible emplear alrededor de 0,05% a 5,0% en peso de agente fundente, con relación a la estructura en bruto, de la clase consistente en los óxidos de metales alcalinos, hidróxidos de dichos metales, y precursores de los óxidos de metales alcalinos. Con preferencia se eligen cuerpos metálicos de dimensiones tales, que la proporción entre el área de su superficie y el volumen sea de entre unos 100 mm<sup>-1</sup> y unos 7 mm<sup>-1</sup>. La estructura en bruto se calienta con preferencia a una temperatura de entre 650 y 1050°C aproximadamente y durante un periodo de tiempo suficiente para provocar la oxidación de al menos la cantidad necesaria de metal para causar la ligazón del material refractario en partículas. Eventualmente se puede hacer seguir esto de un segundo calentamiento entre alrededor de 1100 y 1600°C, para la calcinación completa. Esta estructura ha sido representada esquemáticamente en la fig. VIII. Según puede verse en esta figura, las partículas 4 del relleno refractario se hallan en este aglomerado unidas con el óxido metálico 2 resultante de la oxidación "in situ" del metal primitivo. Si el metal original es de tamaño de partícula suficientemente grande, se forman cavidades 1 durante la oxidación. Cuando el óxido de aluminio formado "in situ" se emplea para combinarse con el óxido de magnesio como relleno, el óxido 2 es, por lo menos en parte, una espinela debida a la reacción con el relleno. El producto refractario final se caracteriza por una porosidad de entre aproximadamente 20 y alrededor de 70%. El metal preferido para formar esta estructura, es el aluminio. Cuando la estructura se forma a partir de aluminio, se caracteriza además por un tamaño



73523

de grano del óxido formado "in situ", menor que unas 5 micras, ascendiendo el mencionado óxido formado "in situ" a alrededor de 9 a 45% en peso de la estructura formada, mientras que el resto de la estructura es el residuo sin fundir de las partículas del relleno empleado para constituir la estructura en bruto. Las estructuras de este tipo han sido ilustradas en los Ejemplos 15 y 16.

Aparte de los cuerpos refractarios de las dos formas internas extremas descritas más arriba, es natural que, como ya se ha hecho constar, existan una amplia variedad de estructuras, tanto intermedias, como también mixtas, entre los dos extremos. En cualquiera de las formas puede quedar una pequeña cantidad de metal sin oxidar en la estructura final. Por otra parte resulta posible extraer dicho metal mediante fusión, siempre que la porosidad lo permita. Adicionalmente pueden aplicarse tratamientos ulteriores, tales como tratamientos térmicos a temperaturas elevadas, con objeto de fundir el relleno refractario, siempre que la estructura interna lo permita.

La forma que el cuerpo refractario ha de adoptar se ajusta fácilmente a la masa de partículas de metal, cuyo óxido constituye la estructura final. De este modo resulta sencillo fabricar orisoles, conos, soportes, catalizadores, secciones de tubo, cajas de motores, cojinetes, discos abrasivos, ladrillos, paneles aislantes y similares. Cuerpos laminados, especialmente en los que corrugaciones permitan el acceso de una atmósfera oxidante entre dos capas adyacentes, pueden moldearse fácilmente con estructuras de tipo celular, teniendo entonces propiedades aislantes y mecánicas excelentes.

En los ejemplos siguientes las porosidades han sido calculadas a base de la densidad aparente (peso del cuerpo al aire/volumen del cuerpo incluidos poros abiertos y cerrados), y de la densidad del material sólido obtenido mediante triturado de la muestra, y determinando el volumen de los sólidos y sus pesos. Esta última medida se realiza convenientemente



273523

5 temente en un pionómetro comprobador de aire (modelo 930, construido por Beckman Instruments Incorporated of Fullerton, California). Como método aproximativo, se puede calcular la porosidad a partir de la densidad aparente y la densidad calculada del material sólido en un cuerpo de composición conocida. Todas las medidas de tamizado se han hecho con las series de tamices U.S.

La resistencia a la flexión se ha medido de acuerdo con las normas ASTM Standard 1958, parte 4, página 670, texto nº O.293-57T, empleando un ancho de tramo de 1 a 4 pulgadas.

10 Para una mejor comparación de las propiedades, se han reducido las resistencias a la flexión a la porosidad de las muestras, mediante la expresión

$$\frac{\text{resistencia a la flexión (medida)} \times 100}{100 - \% \text{ de porosidad}}$$

15 La porosidad real causa una disminución de la resistencia bastante mayor que la que implica esta corrección.

La resistencia a los choques térmicos se mide de acuerdo con la norma ASTM C16, apartado 7, modificada para el empleo de una muestra cilíndrica de 2 1/4 de pulgada de diámetro y de 2 pulgadas de grueso.

20 El ensayo de resistencia a la abrasión se realiza haciendo pasar una muestra de 1/2 pulgada por 1/2 pulgada a lo largo de una lima basta de acero de 6 pulgadas, realizandose esto a mano y con una fuerza de alrededor de 3 libras. Se mide entonces la pérdida en peso sufrida por la abrasión.

25 El tamaño de grano se determina por el procedimiento siguiente: La muestra, cubierta con lacre, se deposita en un horno frio y después se sube la temperatura hasta alrededor de 150°C, bajo vacío. Después se pule bastante la muestra, utilizando papeles de carborundo de 80, 120, 240, 400 y 600 de granulación, siguiendo éste orden. A continuación se pule la muestra finamente empleando un abrasivo de diamante de 6 y 1 dymo

30



273523

(fabricado por la Elgin Watch Company of Elgin, Illinois) montado sobre muelas bastas y finas (fabricadas por la GrosScience Instrument Corporation, domiciliada en Maiden Lane, 142, Nueva York).

5 El lacre se separa de la muestra pulida, fundiéndolo en su mayor parte y quemando el resto en una llama de gas Meker Burner.

10 La muestra se sumerge en ácido fosfórico concentrado ( $H_3PO_4$ ) en abullisición, durante 5 a 30 segundos, después de lo cual se lava con agua, se somete al fuego y se examina en un metalógrafo de investigación (Modelo 42-31-36-50, fabricado por la Bausch and Lomb Company de Rochester, Nueva York). Nuevamente se expone la muestra al baño de ácido fosfórico para seguir siendo tratada con el mordiente durante tiempos progresivamente más breves.

15 Los armazones de los productos del presente invento muestran una trabazón de granos poco visible después de expuestos al mordiente y examinados bajo el metalógrafo a una ampliación de 750 aumentos. Ello indica que el tamaño medio de grano es inferior a 1 micra, por ejemplo, 90-95% de los granos, inferior a 1 micra, y 5 a 10%, de entre 1 y 5 micras. El exámen de los artículos fabricados de la manera convencional empleada hasta ahora a partir de galactita policristalina densa, muestran una trabazón discreta de los granos después de sometidos al proceso de mordiente, con un tamaño medio de grano de 20 ó más micras. Esto demuestra la naturaleza única de la trabazón formada por el procedimiento de baja temperatura del presente invento.

25 El tamaño de célula (o de poro) se determina por análisis lineal según propone W. D. Kingery en la "Introduction to Ceramics", páginas 412 a la 417 (publicado por John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1960). Las celulas individuales de los productos del presente invento pueden tener diámetros que varían entre 1 a 2.000 ó 3.000 micras, según sea la forma del aluminio empleado en este procedimiento. No obstante, las 30 células más grandes, con un diámetro de 50 a 500 micras, forman la parte



sustancial de la porosidad total.

Factor de densidad =  $\frac{\text{Parte del per\u00edmetro en contacto con otros granos}}{\text{per\u00edmetro total del grano en cuesti\u00f3n.}}$

promedio.

5 Los productos del presente invento tienen factores de densidad de entre 0,5 y 1,0 mientras que los productos que se ven\u00edan ofreciendo hasta ahora, tienen valores inferiores a 0,5.

10 El factor de densidad se determina examinando una microfotograf\u00eda de la secci\u00f3n pulida de la muestra, realizandose la determinacion para cada uno de los granos y sacando despu\u00e9s el t\u00e9rmino medio. La mayor\u00eda de los productos del presente invento, fabricados de acuerdo con \u00e9l, no muestran una limitaci\u00f3n visible de granos despu\u00e9s de ser sometidos a un proceso de mordiente y examinados con 750 aumentos. Ello demuestra que el valor del factor de densidad se aproxima al l\u00edmite superior de 1,0. Se puede producir un crecimiento de los granos mediante un calentamiento prolongado de, por ejemplo, 100 horas a 1.600\u00b0C, lo que proporciona un tama\u00f1o medio de grano de aproximadamente 8 micras. Un mayor crecimiento del grano est\u00e1 limitado por el grueso del armaz\u00f3n y el valor del factor de densidad se aproxima entonces al l\u00edmite inferior de 0,5.

20 Los ladrillos aislantes del calor que se encuentran generalmente en el comercio (Ipsen 3400 y Alundum I) tienen factores de densidad de 0,08 y 0,5 respectivamente. Un producto t\u00edpico (de aluminio) del presente invento, incluso despu\u00e9s de calentado durante 50 horas a 1700\u00b0C, tiene un factor de densidad de 0,74.

25 Los ejemplos siguientes servir\u00e1n para ilustrar el invento, sin que por ello lo limiten en manera alguna.

#### Ejemplo I

30 Una fusi\u00f3n de aluminio (calidad AEC, 99,995% de pureza) calentada a una temperatura de entre 725 y 750\u00b0C en un crisol de \u00e1lmina y bajo atm\u00f3sfera de arg\u00f3n, es expulsada a trav\u00e9s de una tobera de un orificio



273523

para hacer filamentos de aluminio, y el filamento continuo producido de un diámetro medio de aproximadamente 0,005 pulgadas se recoge sobre una placa suelta. Este filamento es dúctil, poseyendo un alargamiento de ruptura de entre 5 y 35%.

5 Setenta y cuatro gramos de los filamentos así preparados, se introducen a mano en un molde de 3 x 6 x 2 pulgadas, cuyo fondo está perforado con orificios de 3/32 pulgadas. La placa suelta resultante se humedece con una solución saturada (25°C) del agente fundente reseñado en la Tabla I. (En todos los casos, el porcentaje de agente fundente  
10 está basado en el peso total en seco de la placa. La placa húmeda se comprime entonces bajo una carga de 8000 libras (alrededor de 410 libras por pulgada cuadrada, extrayéndose con ello el exceso de la solución. La placa comprimida (3 x 6 x 0,41 pulgadas) se extrae del molde, se enjuaga y se seca en un horno de vacío a 150°C durante 16 horas.

15 Tabla I

Agente fundente	% de agente (a base del peso total en seco)
(a) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,25$ (orto)	29,5
(b) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	21,4
(c) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Bórax)	22,0
(d) $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	36,0

20 La placa seca se deposita entonces en un horno de mufla eléctrico, calentado a 150°C y con atmósfera natural del aire. La temperatura se hace subir entonces a 600°C durante un periodo de tiempo de alrededor de 4 horas, se mantiene a los 600°C durante 48 horas, se sube a  
25 1000°C durante un periodo de tiempo de 2 horas y se mantiene a dicha temperatura durante 1 hora.

30 La estructura enfriada de cada carga tiene algunos glóbulos de aluminio metálico adheridos, que se extraen a mano o fundiéndolos (generalmente un total de alrededor de 1 gramo). La placa tiene unas dimensiones de alrededor de 6,02 x 3,13 x 0,45 pulgadas, es de color gris oscuro, tie



273523

ne el aspecto de una pieza sólida de cerámica, es opaca a la luz, dura y permeable al aire, La estructura fibrosa original es visible en la superficie. La placa de (a) tiene una dureza de aproximadamente 12 en la escala modificada, pesa 177 gramos (1,31 gramos/ c.c. de densidad aparente a 81,6 libras por pié cúbico) y tiene una resistencia a la flexión de 1220 libras por pulgada cuadrada (ó 3720 por pulgada cuadrada, una vez realizada la corrección por la densidad). La densidad de la fase sólida es de 3,4 gramos/ c.c, de modo que la placa contiene el 61,5% en volumen de cavidades. Cuando se expone cualquiera de estas placas a una llama natural de gas/oxígeno (aproximadamente 2400°C) durante 1 minuto, no experimenta rotura o efectos visibles cualesquiera, demostrando así su excelente resistencia a choques térmicos. Una muestra comercial (de 1/4 de pulgada de grueso) de cualquier óxido de aluminio fundido por vía eléctrica, se parte en dos si se le expone a tal llama. Las densidades aparentes y las resistencias a la flexión (tanto la "normal" como la de "densidad corregida") en libras por pulgada cuadrada, han sido registradas en la tabla II para las muestras en que se han medido dichas propiedades.

Tabla II

	Densidad aparente (gramo/c.c.)	Resistencia a la flexión (libras por pulgada cuadrada)	
		Normal	Porosidad corregida
(b)	1.14	1200	4210
(c)	0,83	470	2260
(d)	1,22	1670	5480

Ninguna de las placas se vé afectada por el agua hirviente, por NaOH acuosa al 50%, ni por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, mientras que exponiendolas a HF acuoso a 100°C durante 2 horas, unicamente se extrae el 5% del peso original, siendo el residuo todavía fuerte y aprovechable.

Las muestras de difracción a los rayos X del producto formado con (a) demuestran un dibujo pronunciado de alúmina alfa, la presencia de alguna cantidad de nitruro de aluminio y la ausencia total de aluminio. Se



273523

observa tambien la presencia de sílice cristalina.

Si se modifica el procedimiento, calentando durante 4 horas a 600°C en lugar de durante 88 horas a dicha temperatura, tiene lugar una oxidación menos completa y el producto tiene una densidad aparente menor

5 (0.7 a 0.9 G/ cc). Cuando se pule la superficie (con una muela de diamante o de granate) se comprueba que las fibras son huecas. Una microfotografía de la superficie pulida, ampliada a alrededor de 4 veces, puede verse en la figura 1.

10 Variando el grado de compresión, y por consiguiente la densidad de la plancha húmeda, se obtienen placas con una densidad aparente de entre 0,2 y 3,5 g/cc.

Si se omite el agente fundente en el proceso más arriba indicado, únicamente se observa una capa muy delgada de óxido sobre el metal, sin ninguna delimitación entre las partículas.

15 Cuando se emplea el agente fundente (a) y se sigue el procedimiento técnico que ha sido indicado más arriba (con un calentamiento a 600°C durante 48 horas), se emplean tipos de formas de aluminio no peliculares para obtener los productos del presente invento. Las formas pueden verse en la Tabla III y las propiedades medidas, en la Tabla IV.

TABLA III

20

<u>Formas de aluminio</u>	<u>Dimensiones de las partículas</u> (milésimas de pulgada)	<u>(gramos)</u>
(e) Lana, blanda, fina	-4 x 10	74
(f) Lana basta	-5 x 30	70
25 (g) Filamentos (1/2&Si)	--5 x	48
(h) Filamentos corrientes en el mercado (aleación nº 1.100)	--6,4	50
(i) Fibra de 1/2 pulgada, corriente en el mercado (aleación núm. 6061)	1 x aprox. 15,0	35
30 (j)+Tachuelas de tapicero 1/2 pulgada	Sin determinar	Sin determinar



273523

-Dimensión de la sección transversal + Forma cilíndrica de 2 1/2 pulgadas de diámetro, 3/8 de pulgada de profundidad de embutido completo. La estructura final pesa 20 gramos. 32 gramos de Al se pierden por fusión

--Diámetro

5 Todas las estructuras tienen una resistencia excelente a los choques térmicos, si bien la (g) muestra una disminución de solidez después del ensayo del choque térmico.

Tabla IV

Densidad aparente (gramo/o.c.) Resistencia a la flexión (libras por pulgada cuadrada)

		<u>Normal</u>	<u>Porosidad corregida</u>	
10	(e)	1,30	1200	3700
	(f)	1,47	1000	2725
	(g)	0,98	1610	6310
	(h)	1,19	1480	4980
15	(i)	1,13	1750	6200
	(j)	0,55	Sin medir	Sin medir

20 Se obtienen también productos satisfactorios cuando el ortosilicato sódico se diluye en agua al 1:1 (menos del 15% de agente en el compuesto). Cuando se utilizan soluciones menos concentradas, es conveniente agregar un agente espesador para garantizar revestimientos uniformes y la retención del agente fundente en el metal.

Ejemplo 2

25 (a) Un laminado confeccionado con capas alternativas de hoja de aluminio y silicato sódico (aplicado en forma de papilla acuosa concentrada) se forma a partir de 100 tiras de 6 pulgadas (71,4 gramos) de una lamina de aluminio de 0,001x3 pulgadas. Se deposita en el molde de 3 x 6 x 2 pulgadas descrito en el Ejemplo 1, se somete a una presión de 410 libras por pulgada cuadrada y se calienta a 150°C durante 48 horas estando todavía en el molde. Después de seco al vacío durante 16 horas, la

30 estructura se calienta durante 4 horas a 600°C y durante 2 horas a 1000°C



273523

al igual que en el Ejemplo 1. Se obtiene una lámina fuerte de una densidad aparente de 1,92 g/c.c. y de una resistencia excelente a los choques térmicos. A pesar de que el aluminio no se oxida por completo en estas condiciones, no se pierde ningún aluminio metálico por fusión, dada la naturaleza de la estructura.

5

(b) Otra estructura formada en el mismo molde de la manera mencionada mas arriba a partir de 27 laminas (116 gramos) de aluminio con una sección transversal de 0,006 x 3 pulgadas, tiene una densidad aparente de 2,71 gramos/o.c.

10

(c) Una hoja de aluminio de 0,006 pulgadas de espesor, de las corrientes en el mercado, se riza haciendola pasar entre dos rodillos de 3" de diametro cada uno de ellos y dotados de 144 dientes en su superficie. El producto rizado, visto de costado, tiene el aspecto de triangulos equiláteros de una altura de aproximadamente 30 milésimas de pulgada, que van alternando. La hoja rizada se reviste por ambas caras con la solución de silicato amónico mencionada en (a) y a continuación se superponen aproximadamente 25 capas, alternando hojas rizadas y hojas sin rizar. Existe una adhesión suficiente, debida al agente fundente, para mantener unido el cuerpo así formado. Este se seca en un horno de vacío a 150°C y despues se caldea a 600°C durante alrededor de 48 horas y luego otra hora mas a 900°C. La oxidación es completa, no perdiendose ningun aluminio por fusión en el producto.

15

20

25

30

El producto definitivo, una de cuyas esquinas ha sido representada en la figura II, tiene una densidad aparente de 1,23 g/c.c. y una resistencia a la flexión (después de corregida la densidad) de 11,000 libras por pulgada cuadrada en el sentido transversal al laminado. Posee una excelente resistencia frente a choques térmicos y además la ventaja de que, expuesto durante un tiempo prolongado a una llama de 2.400°C unicamente se funde o se produce un agujero en la capa superior del cuerpo laminado de modo que esta estructura proporciona una excelente barrera a prueba



273523

de llamas.

Ejemplo 3

Un lecho suelto de fibras de aluminio según los apartados (a) a (h) del Ejemplo 1 se presna a mano alrededor de un crisol grande para formar una forma previa de las fibras análoga a la del crisol y con una densidad aparente de aproximadamente 0,38 g/c.c. El cuerpo así formado se sumerge en la solución de silicato sódico de la partida (a) del Ejemplo 1 se lava para extraer el exceso de dicha solución, y la estructura resultante se seca. Se somete entonces al fuego lo mismo que en el Ejemplo 1 obteniéndose así una estructura fuerte, coherente, que tiene una densidad aparente de 0,72 g/c.c. y que es tan porosa, que deja pasar la luz.

Ejemplo 4

Fibras de aluminio de las partidas (a) a (h) del Ejemplo 1 se moldean bajo una presión de 170 libras por pulgada cuadrada para obtener una oblea de 2 1/4" de diámetro y 1/8" de grueso, que pesa 5,64 gramos. La oblea se satura con la solución de silicato sódico de la partida (a) del Ejemplo 1, diluido en una parte de agua, y se seca a 150°C en un horno de vacío. La oblea seca se calienta a 600°C bajo una atmósfera de aire durante 16 horas, a las que sigue un tratamiento de 30 minutos a 650°C. Se saca la oblea del horno, se enfría, se pesa (6,20 gramos) y se vuelve a calentar durante una hora a 650°C, después de lo cual se sube la temperatura a 700°C haciéndose pasar a través del horno una atmósfera consistente en oxígeno y argón en una proporción volumétrica de 40 : 60 durante una hora, a la que sigue un tratamiento de una hora a 800°C bajo la misma atmósfera y después, un tratamiento de 20 minutos a 850°C también bajo la misma atmósfera. La oblea en frío pesa entonces 7,53 gramos. La pequeña cantidad de glóbulos de aluminio existente (0,26 gramos se extrae a mano. La oblea se vuelve a someter al fuego durante una hora a 950°C. Después de esto su peso es de 9,33 gramos. Se vuelve a calentar la oblea durante 16 horas a 950°C, obteniéndose un producto



273523

5 final con un peso, de 9,41 gramos. A base del peso del aluminio res-  
tante en la estructura, se ve que la oxidación ha tenido lugar en un  
73% de la teoría. El silicato sódico empleado, a base del peso del me-  
tal restante en la estructura, es de 9,9% del aluminio, o de 0,014 mo-  
les del agente fundente por cada mole del metal. El producto es fuerte  
y tiene una magnífica resistencia a choques térmicos, incluso en llamas  
de 2.400°C. Una microfotografía de la superficie de esta estructura,  
ampliada alrededor de 4 veces, ha sido mostrada en la figura III. A, a  
lo largo de las esquinas de la fotografía pueden verse glóbulos de alu-  
minio retantes.

Ejemplo 5

15 Aproximadamente 2,5 gramos de fibras de aluminio (como las emplea-  
das en el Ejemplo 1a, a excepción de las partidas f, g, k y m, en las  
que el aluminio comercial empleado contiene 1,2% de manganeso), se  
mezclan con una solución de agua o una papilla del agente fundente  
relacionado en la Tabla V, y con la masa húmeda se moldea una oblea  
de 1 1/8" utilizando una presión de aproximadamente 410 libras por  
pulgada cuadrada. Las obleas húmedas se colocan sobre una placa de ar-  
cilla y se secan al aire dentro de un horno eléctrico a las temperatu-  
ras indicadas más abajo y durante los tiempos reseñados.

Partidas b, d, i y n:

260°C durante 16 horas, después

625°C durante 16 horas, después

850°C durante 18-1/2 horas

Partidas c, e, h, i y l:

600°C durante 2 horas, después

860°C durante 12 horas, después (para o y h solamente)

1000°C durante 16 horas

Partidas f, g y m:

270°C durante 17 horas, después



273523

600°C durante 24 horas, después  
850°C. durante 30 horas, después  
1000°C durante 16 horas

Partidas a y k:

- 5                    600°C durante 16 horas, después
- 860°C durante 16 horas

La tabla V indica la cantidad de agente fundente ( a base de seco ) para cada partida ( determinado mediante pesaje después de los periodos de calentamiento inferiores a 800°C y el porcentaje de ganancia de peso a base de la ganancia posible en teoria después de los ciclos de temperatura elevada (por ejemplo superiores a 800°C). Observese que únicamente se ha aplicado un segundo ciclo de temperatura elevada para las partidas o, f, g, h y m. Las comprobaciones hechas para las partidas de aluminio puro no muestran ganancias de peso al calentar a 850°C. Las comprobaciones de las fibras comerciales (1,2% de manganeso) demuestran una ganancia en peso del 6% sobre la ganancia teóricamente posible después de 30 horas de calentamiento a 850°C y de 32,5% después de calentar durante 16 horas a 1.000°C. Todas estas estructuras se desmoronan con poca fuerza.

Los puntos de fusión se determinan en las obleas después del último ciclo de calentamiento, aplicando una llama natural de oxígeno a la superficie y estimando la temperatura con un pirómetro óptico. Las muestras no se rompen ni se erosionan al ser expuestas a la llama, demostrando así las excelentes propiedades térmicas de estos productos.

25

Tabla V  
+++    +++

Partida	Agente Fundente (%)	-Peso del Agente Fundente		Ganancia de peso (%)	Punto de Fusión °C	Resistencia a la rotura en libras/pulgada cuadrada.
		1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>			
a	--LiOH	18,3	25,6	79	1875	1000
b	--Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14	5,7	67	1650	560
c	KOH	13	7,1	-1    49	1560	1380

30



	d	Ca(OH) <sub>2</sub>	30	15,78	62	1660	900
	e	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	6,2	62	1475	520
	f	+Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	0,19	76	83	1925
	g	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	14	2,2	26	95	1850
5	h	NaAlO <sub>2</sub>	54	31,4	70	72	1775
	i	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	13	3,6	43		1750
	j	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	29,8	9,4	60		1430
	k	PbSiO <sub>3</sub>	76	30			2020
	l	Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>	11	1,97	76		1775
10	m	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	88	1,8	38	77	1610
	n	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	8,4	1,34			1770

-A base del peso total      -Aplicado en seco † Para formar BiO en la reacción

15 †† Calculado como % de ganancia en peso al convertirse la cantidad de Al en la oblea en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

†††  $\frac{\text{gramos moles fundente} \times 100}{\text{gramos atomo Al}}$

Las partidas d, j y m muestran glóbulos de aluminio en una cantidad de 5,6% 77% y 1% de el metal original, respectivamente. Las partidas restantes no pierden aluminio.

20 Ejemplo 6º

Una masa de finas virutas de niquel templado, con un peso de 25 gramos (diámetro medio de alrededor de 6 milésimas de pulgada), se prensa para formar una oblea, se satura con ortosilicato sódico y se seca. Este cuerpo previo, secado (30 gramos, 0,046 moles del agente por átomo gramo de niquel) se calienta desde 600°C hasta 1000°C, manteniendose esta última temperatura durante 16 horas, proporcionando una estructura fuerte, coherente (36 gramos) que tiene una densidad aparente de 2,14 gramos/c.c.

30 El empleo de una presión mas alta para hacer la oblea previa (4500 libras por pulgada cuadrada), proporciona un producto similar con una



273523

densidad aparente de 3,11 g/c.c.

Ejemplo 7º

5 Raspaduras de titanio (de una sección de aproximadamente 3 x 3 milésimas de pulgada y 0,1 a 1 pulgada de longitud) se templean a 500°C bajo vacío. El metal dúctil (5,20 gramos) se moldea para formar una oblea de 2,25 pulgadas de diámetro y 1/8 de pulgada de grueso, bajo una presión de 3000 libras por pulgada cuadrada. Esta oblea porosa se impregna en el vacío con ortosilicato sódico (40º Bé). El exceso de agente fundente se elimina y la oblea se seca en el vacío a 150°C. La oblea seca 10 (7,30 gramos que contienen 28,8% del fundente seco) se calienta en un horno cuya temperatura se eleva gradualmente desde 300 a 550°C en el transcurso de 1 hora. A través del horno se hace circular aire en una proporción de 1 pié cúbico por hora. La oblea se calienta después durante 16 horas a 800°C. Su peso es de 7,90 gramos. Calentando durante 3 ho- 15 ras a 1000°C se produce un aumento de peso de 2,1 gramos, aproximadamente la ganancia teórica de peso para una oxidación completa. No se produce ninguna ganancia más, si se sigue calentando durante 6 horas a 1000°C.

El producto blanco de mas arriba es duro, fuerte, resistente a la abrasión y no se rompe ni altera al ser expuesto bruscamente a una llama natural de gas/oxígeno (aproximadamente 2400°C). Tiene una densidad aparente de 1,79 g/c.c. y una densidad de la fase sólida, de 3,54 g/c.c.. 20 Sustituyendo 4,6% de  $Cr_2O_3$  por el agente fundente de mas arriba, se obtiene un producto similar después de calentar durante 5 horas a 950°C.

Se obtienen productos útiles a partir de raspaduras de magnesio y de una lámina cortada de cobre, procediendo de manera similar. Asimismo la 25 lana de acero y 30% de  $V_2O_5$  ó 30% de  $MnO_2$  proporcionan un producto fuerte a base de este procedimiento.

Ejemplo 8º

A partir de una aleación de aluminio que contiene 5% de sílice (0,111 30 átomos gramo de Si por átomo gramo de Al) se hacen fibras de aproximada-



273523

5 mente 5 milésimas de pulgada de diámetro. Una masa de estas fibras (20,0 gramos) se prensa para formar una oblea bajo una presión de 15.00 libras por pulgada cuadrada. La oblea se calienta en una atmósfera de aire hasta 600°C durante un período de 16 horas, después hasta 800°C durante un periodo de 6 horas, seguidamente hasta 1000°C durante un periodo de 6 horas y finalmente se mantiene durante 16 horas a esta última temperatura de 1000°C. Durante el periodo de aumento de la temperatura desde 800 a 1000°C, se observa que un polvo blanco se volatiliza en el horno. La oblea pesa 41 gramos. De su superficie se retira un polvo blanco obteniéndose así una oblea dura, muy coherente, que pesa 28 gramos y que tiene una densidad aparente de 1,28 g/c.c..

Ejemplo 9º

15 Mientras hasta ahora hemos explicado el invento particularmente a base de una forma funicular o película, resulta posible obtener un producto con excelente resistencia a los choques térmicos, a partir de un metal en polvo, Así, por ejemplo siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1a, se sustituyen los filamentos de dicho ejemplo por 31 gramos de polvo de aluminio que pasa por un tamiz de 200 mallas. La estructura tiene una densidad aparente de 1,49 una resistencia a la flexión de 31 libras por pulgada cuadrada a 1550°C, lo que una vez hecha la corrección por porosidad representa 83 libras por pulgada cuadrada. Haciendo el ensayo de la resistencia a los choques térmicos, se observa que se produce una pequeña resquebrajadura al dorso de la superficie calentada. Si se aumenta el tamaño de la partícula granular del aluminio hasta 60 mallas, se obtiene un producto más estable térmicamente. Debido a su mayor resistencia a la flexión y a los choques térmicos, se prefieren los productos a partir de estructuras filamentosas y peliculares.

Ejemplo 10º

30 Una lana de aluminio corriente en el comercio, de 98,1% de pureza



273523

(1,1% de manganeso como impureza principal) se temple calentandola a 650°F durante una hora. La lana templada se corta entonoes en fibras finas de una longitud media inferior a 1/4 de pulgada. La lana cortada se mezcla intimamente en seco con diversas cantidades de polvo de óxi-  
 5 do de magnesio, óxido de cromo y acetato sódico (todos ellos de grado reactivo), utilizando para ello una mezcladora corriente y en las proporciones siguientes:

Peso Proporcional del Material de Partida

Partida	Aluminio	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acetato sódico
10 a	2	1	1	0
b	1	1	1/2	0,6% del peso total
c	1	1	0	2% " " "
d	1	1	0	0
e	2	1	1/2	

15 El material seco, bien mezclado, (2600 a 3500 gramos, según la densidad) se introduce en un molde de 9" x 4-1/2" x 3" de profundidad y se comprime bajo una presión de 1500 libras por pulgada cuadrada.

Los ladrillos comprimidos se extraen del molde y se les da los siguientes tratamientos térmicos en una atmósfera de aire;

- 20 1º 25º a 150°C, en el transcurso de 2 horas
- 2º 150º a 600°C, elevando la temperatura 25º/hora
- 3º 12 horas a 600°C
- 4º 600º a 650°C, en el transcurso de una hora
- 5º 7 horas a 650°C
- 25 6º 650º a 1300°C, con una elevación de 50º/hora
- 7º 48 horas a 1350°C
- 8º 24 horas en el horno frio y sin presión.

De cada una de las mezclas se prepara una probeta de 1/4" x 1/4" x 2", y se las somete al mismo tratamiento térmico.

30 Los ladrillos y las probetas asi tratados, son extremadamente duros,



273523

Fuertes, resistentes a la abrasión y sus dimensiones son muy aproximadamente las mismas que las de las piezas no expuestas al tratamiento térmico. La variación máxima observada es un aumento de 4% en la longitud del ladrillo C.

5

A continuación damos las propiedades medidas en las probetas:

	Densidad aparente g/c.c.	Resistencia a la flexión libras por pulgada cuadrada 25°C	1550°C	Pérdida por carga térmica
a	1.80	1970	3560	2%
b	1.96	1530	1030	6%
10 c	1.65	738	479	1%
d	1.75			
e	1.99		2810	

15

La pérdida por carga térmica se mide de acuerdo con la norma ASTM C16 apartado 7, modificada para el empleo de una muestra cilíndrica de 2 1/4" de diámetro y 2" de grueso.

Las resistencias a la flexión se miden en tramos de 1" a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y en un horno a 1550°C.

20

El examen de las secciones cortadas del ladrillo de la partida c de más arriba bajo un microscopio petrográfico demuestra que el ladrillo es un cuerpo celular con una trabazón consistente esencialmente en un material refractario sustancialmente homogéneo compuesto de un espinel de alúmina magnesia. Los cristales de este material son en extremo pequeños con únicamente unos pocos que tengan un diámetro de 5 micras como máximo. Las células del ladrillo están sustancialmente aisladas entre sí.

25

La mayoría de las células están rellenas de magnesia sin reaccionar. Las células restantes están vacías y tienen la forma de las fibras metálicas originales. El tratamiento de las muestras con ácido fórmico de 80° durante 60 horas, rebaja el peso en 22% dejando un armazón continuo del espinel.

30

Nota: La partida e está hecha con un lingote de aluminio granulado de



273523

un tamaño de partícula que pasa a través de un tamiz de 28 mallas, mientras que es retenida en un tamiz de 42 mallas.

5 La preparación de la partida c ilustra el empleo de un agente fundente preferido. Este producto tiene una ganancia de peso que corresponde al 92% de la transformación del aluminio. Tiene una sección transversal uniformemente densa. La partida d, en la que se emplea parte de óxido de magnesio, como agente fundente, únicamente muestra una transformación del 63,5% y tiene una corteza muy densa con un interior blando desmenuzable. Ambos productos son fuertes y útiles como materiales refractarios.

10 El procedimiento de mas arriba puede ser empleado para obtener composiciones como las siguientes:

$Al_2O_3$	10 a 66%
$MgO$	11,5 a 90%
$Cr_2O_3$	0 a 58,5%

15 donde la suma de estas tres componentes es igual a 98-100% en peso. Esta clase de materiales refractarios es especialmente útil para aplicaciones en que se requiera gran resistencia a temperaturas elevadas y ambientes corrosivos. Los hornos de acero básicos de hogar abierto, especialmente los que emplean lanzas de oxígeno, son un buen ejemplo para tales aplicaciones.

20 El armazón integral de las partidas a y b se compone principalmente de una solución sódica de  $Cr_2O_3$  en espinela. Las partidas c, d y e tienen una armazón de espinela. La última tiene algunas inclusiones de solución sódica de  $Cr_2O_3$  en alúmina alfa.

25 Ejemplo 11º

Este ejemplo muestra las extraordinarias propiedades físicas del producto del presente invento.

30 Las partidas a a f están hechas empleando metal de aluminio de acuerdo con los ejemplos anteriores y en las condiciones definidas en la Tabla VI. La partida d tiene una estructura de muy poca densidad y ha sido tratada a 800°C, con una conversión del aluminio en un 35% en peso. La es-



273523

estructura parcialmente transformada se tritura después para obtener partículas de aproximadamente 10 milésimas de pulgada de longitud, que se conglomeran y vuelven a ser sometidas a un tratamiento térmico en las condiciones indicadas.

5 Las partidas h, i y j son muestras de materiales refractarios de una composición similar a la indicada en la Tabla VII, que pueden encontrarse en el comercio. La partida j está compuesta por 81% de  $Al_2O_3$ , 17% de  $SiO_2$  y 1,6% de  $Na_2O$ ; la partida h, por 99% de  $Al_2O_3$  y 0,6% de  $SiO_2$ ; la partida i contiene 97% de  $Al_2O_3$ . Las partidas g y h están constituidas por esferas huecas de alúmina trabadas entre sí. La partida i se produce sometiendo a un tratamiento térmico una mezcla espumada.

10 En la Tabla VIII se compara las características y las propiedades de las muestras mas arriba indicadas. La superior resistencia a la flexión de los productos del presente invento frente a las partidas g - i es evidente. Adicionalmente a las características reseñadas en las tablas, téngase en cuenta que el tamaño medio de grano de las partículas de las muestras a - f inclusive, es de alrededor de una micra o menor, frente a las 50 micras y 6,5 micras del tamaño de grano de las estructuras de las muestras h e i respectivamente.

20

<u>Tabla VI</u>					
Muestra	Forma del metal	Agente fundente	Cantidad de fundente	Condiciones de caldeo Temp <sup>o</sup> máx. (°C)	Periodo (horas)
a	escamas	acetato sódico	1,5	950	16
b	fibras	acetato sódico	1,5	1000	3
c	lana	óxido potásico	0,5	1600	1
25 d	lana	óxido sódico	0,5	1250	4
e	fibras	silicato sódico	18,0	1500	4
f	fibras	silicato sódico	20,0	1000	8

Calidad comercial      % en peso del metal empleado.

30

<u>Tabla VII</u>		
Muestra	Nombre Comercial	Fabricación



273523

- g Alfrax B1 Carborundum Co., Perth Amboy, N.J.
- h Alundum L Norton Co., Worcester, Mass.
- i Ipsen 3400 Ipsen Industries, Inc.,  
Rockford, Ill.

5

Tabla VIII

Muestra	Densidad aparente g/cm <sup>3</sup>	Porosidad %	Tamaño medio de célula (micras)	Resistencia a la flexión 25°C	Resistencia a la flexión 1550°C	Pérdida por abrasión (g)
a	1,10	48,0	167	720	1330	—
b	1,90	46,5	85	2420	1704	—
10 c	1,42	61,3	87	1710	2200	0,02
d	2,05	45,0	129	11000	2750	0,01
e	1,62	55,8	119	—	1020	—
f	0,74	79,6	—	1140	—	—
g	1,22	68,7	100-150	230	25	0,4
15 h	1,19	70,0	80-150	250	16	0,6
i	0,46	88,3	130-630	40	ninguna	1,7

La figura V muestra una microfotografía de una vista en alzada fragmentada.

Ejemplo 12°

20

Este ejemplo muestra la eficacia del fundente empleado en el procedimiento cuando se usa aluminio como metal en la estructura en bruto. En cada uno de los ejemplos a a o inclusive de la Tabla IX se forman barras de 1/4 x 1/4 x 3" a partir de 1,5 - 4,5 gramos de fibras de aluminio comercial (diámetro medio de alrededor de 0,010 pulgadas y aproximadamente 0,5 pulgadas de largo) que contienen 1,2% de manganeso una cantidad apropiada, de una solución acuosa de un fundente a base de acetato metálico (precursor del óxido), como la indicada en dicha tabla, se vierte sobre la barra de aluminio, que después se seca a 150°C, cada barra tiene una densidad aparente de entre aproximadamente 0,5 y 1,5 g/c.c. (80 a 45% de porosidad). El peso en seco de cada una de las barras se

30



273523

toma como base para calcular el porcentaje de óxido metálico con relación al peso de aluminio presente en las condiciones del tratamiento térmico. Las sales de acetato es sabido que se transforman cuantitativamente en los óxidos al ser calentadas al aire a alrededor de 500°C.

5

Las barras secas se depositan en un horno eléctrico con atmósfera de aire y se calientan a diversas temperaturas durante los periodos (horas) indicados en la Tabla IX. La ganancia de peso ha sido indicada en porcentos de la teóricamente posible.

10

Los productos de las partidas a a j inclusive son todos duros, fuertes resistentes a la abrasión y poseen un armazón continuo de alúmina. Tienen densidades aparentes de 0,78 a 2,3 G/c.c. (porosidades de 40 a 80%). Las fibras originales están trabadas entre si por la alúmina y no pueden ser separadas de la estructura. Estructuras similares se obtienen también a 750°C a partir de litio y acetato sódico como fundentes (0,5 y 1% respectivamente). Todas las partidas preparadas sin fundentes (k a o inclusive) son blandas, desmenuzables y de ellas se pueden sacar facilmente con ayuda de una aguja o de unas pinzas las fibras originales, recubiertas unicamente con una delgada capa de alúmina.

15

20

Otros fundentes, tales como NaOH, NaAlO<sub>2</sub>, tartrato, sódico y potásico, metóxido sódico y estearato de bario o sus precursores, pueden ser tambien utilizados.

Tabla IX

25

Muestra: Fundente % de fundente Temperatura Periodo Ganancia en peso (°C)

30

a	Li <sub>2</sub> O	1,5	900	5-6	83
b	"	0,4	950	3	60
c	"	0,06	1000	15-16	17
d	Na <sub>2</sub> O	0,5	800	24	86



273523

	e	Na <sub>2</sub> O	0,35	900	16	50
	f	"	0,5	1250	"	78
	g	K <sub>2</sub> O	0,45	880	24	92
	h	Mgo	1,5	1300	40	64
5	i	BaO	1,0	1000	1	30
	j	"	1,2	1300	40	57
	k	Ninguno	—	850	15-16	1
	l	"	—	"	40	6
	m	"	—	1000	24	5
10	n	"	—	1150	15-16	8
	o	"	—	1250	"	24
	p	"	—	"	40	28
	q	"	—	1300	15-16	12
	r	"	—	"	40	19
15	s	"	—	"	66	31

Ejemplo 13<sup>a</sup>

Una lana de aluminio corriente en el comercio (aleación 3003) se sumerge durante 15 minutos a 50-60°C en una solución consistente en 0,2 g de sulfato de cromo, 14,4 de dicromato potásico, 7,75 g de hidróxido sódico y 155 g de agua. Se saca la lana de aluminio y se lava bien con agua para quitarle todos los vestigios de color amarillo y se seca. La espectrografía de emisión de la lana así tratada, muestra menos de 200 partes/millón de potasio, 50-250 partes/millón de sodio y 1-5% de cromo.

44,5 g de la lana de aluminio así tratada se corta en fibras y se comprime en un molde a una presión de 2.000 libras por pulgada cuadrada, para formar un bloque de 2 1/4 pulgadas de diámetro y 2 pulgadas de alto.

El bloque se coloca en un horno eléctrico a 725°C durante 16 horas, siendo su peso de 43,4 gramos. Se vuelve a calentar a 850-950°C durante 24 horas, pesando 48,7 gramos. Se deposita entonces el bloque en un horno de gas Selas y se calienta a 1200°C durante 1 hora y a 1600°C durante



273523

2 horas. Su peso final es de 71,2 gramos o sea 67,5% de la ganancia teórica.

5 Las probetas hechas con este bloque tratado al fuego, tienen una porosidad de 49% y una resistencia a la flexión de 360 libras por pulgada cuadrada a 1550°C (que hecha la corrección por la porosidad, se convierten en 710 libras por pulgada cuadrada). El examen microscópico de las barras cortadas muestra un armazón homogéneo de alúmina muy bien integrado, que contiene una solución sólida de  $Cr_2O_3$ .

Ejemplo 14º

10 Virutas de metal circonio (10,1 gramos) se comprimen para formar una oblea de 2 1/4 de diámetro, mezclándose para ello con una solución de silicato sódico de 40°Bé utilizándose una presión de 170 libras por pulgada cuadrada. Se seca al aire y seguidamente a una presión reducida a 150°C, después de lo cual se vuelve a sumergir en silicato sódico y  
15 se seca nuevamente. La oblea seca se coloca en un horno a 200°C, y al cabo de 1 hora ha aumentado de volumen debido a la formación de espuma del silicato. Se vuelve a comprimir a una presión de 1400 libras por pulgada cuadrada (19,5 gramos). Durante media hora se calienta a 800°C y al aire, sin que experimente ningún cambio visible. Se cambia entonces  
20 a una atmósfera de 6% de  $O_2$  en argón y se calienta a 1100°C con lo que es atacada visiblemente. Al cabo de 1 hora se aumenta el contenido de oxígeno en el argón a 15%. Después de nuevos 3/4 de hora se aumenta el contenido de oxígeno en el argón a 20% hasta llegarse a los 1100°C. La  
25 afluencia total de gas es de alrededor de un pie cúbico por hora. Después de 1/2 hora más de calentamiento, se aumenta el oxígeno a 40% durante 15 minutos.

El producto es duro y fuerte (22,4 gramos, o sea el 83% de la conversión teórica) con una densidad aparente de 0,84 g/c.c..

Ejemplo 15º

30 Este ejemplo ilustra la preparación de estructuras carentes de un ar-



273523

mazón continuo de óxido formado "in situ". En este ejemplo se emplea me  
tal aluminio en forma de polvos y en láminas, tal como se ha representa-  
do en la Tabla XI. El polvo es un polvo de aluminio atomizado de la mar-  
ca Alcoa No. 123 (fabricado por la Aluminium Company of América, de  
5 Pittsburgh) y tiene un tamaño de partícula tal, que el 85% es inferior  
a 325 mallas y el 100% inferior a 200 mallas. La lámina de aluminio es  
de la marca Alcoa No. 11458 cortada a un tamaño de 5 x 10 x 1,90 milé-  
simas de pulgada. Los materiales refractarios de relleno de la Tabla XI  
pueden verse más detalladamente en la Tabla X.

10 Las partidas a y b se preparan mezclando el material refractario de  
relleno con una solución acuosa al 50% del agente fundente y secando.  
Esta mezcla seca se mezcla entonces con la lámina de aluminio y con 15  
partes de hexano por 100 partes de mezcla. Las partidas c a h inclusive  
se preparan mezclando íntimamente el material refractario de relleno y  
15 el polvo de aluminio, a los que se agrega el agente fundente (conte-  
niendo 4 partes de etanol) volviéndose a mezclar íntimamente y agregando  
después (en calidad de agente aglutinante temporal para la estructura  
en bruto) 4 partes de un cemento de caucho comercial diluido en 4 par-  
tes de benceno. Los objetos en bruto, una vez secos (por ejemplo mediante  
20 calentamiento a 600°C), tienen porosidades de entre 28 y 50% aproxima-  
mente.

La mezcla humedecida homogéneamente se coloca en un molde de acero de  
2,25 pulgadas de diámetro y se comprime bajo una presión de alrededor de  
5.000 libras por pulgada cuadrada. El disco moldeado (de alrededor de  
25 0,25 pulgadas de grueso) es extraído del molde y puesto en un horno eléc-  
trico donde se calienta de la manera siguiente: 25/600°C durante 12 horas;  
600°C durante 8 horas; 600 - a 1000°C durante 4 horas; 1000°C durante 4  
horas; 1000-1400°C durante 6,5 horas y 1400°C durante 6 horas, todo ello  
seguido de un periodo de enfriamiento de 12 horas.

30 Los discos sometidos a este tratamiento, se miden, se pesan y se cor



772523

tan en muestras de 2 x 1/4 x 1/4 de pulgada a efectos de ensayar su resistencia a la flexión. Los resultados obtenidos han sido reflejados en la Tabla XI.

5 Después del tratamiento térmico, las partidas a b y c tienen aproximadamente su forma original, sin sufrir alabeo y experimentando únicamente un alargamiento lineal (diámetro) en las proporciones de 10, 8 y 0% respectivamente. Las partidas g y f muestran ganancias de peso apreciablemente superiores a la temperatura mas baja (1000°C) que las que experimenta la partida e. Ello permite emplear temperaturas de caldeo mucho mas bajas en el proceso de fusión, evitando así la fusión del material refractario de relleno en este estado. Así, por ejemplo, la partida c experimenta una ganancia de peso (sin corregir la pérdida de aglutinante y líquidos) de 63% de la ganancia teórica debida a la oxidación del aluminio después de ser calentado a 1000°C. La partida

10 e (que no contiene fundente) no experimenta ganancia en peso en las mismas condiciones. Asimismo se observa que después de un caldeo a 1000°C las partidas c y f tienen superficies muy lisas, mientras que la partida e de control es bastante áspera de superficie, sobre la que se encuentran numerosos glóbulos de aluminio sin reaccionar.

20 Estructuras similarmente fuertes se obtienen reemplazando el fundente empleado por hidróxido de litio, oxalato potásico omnitrato de celsio.

Tabla X

Calidad refractaria Tamaño de tamiz (mallas) Magnesita : Magnesia

	Magnesita apagada	Magnesita fundida	
25 A	40 a 60	150	1:1
B	150 a 200	40 a 60	1:4
C	ninguno	40 a 60	0:1

Nº 1 calcinada, 98% de MgO, Michigan Chem. Co; St. Louis, Michigan.

N 12706, 99,3% de MgO y 0,4 SiO2 General Electric Co; Schenectady,

30 Nueva York.



213523

Tabla XI

Muestra	Aluminio Forma	Partes	Refractario Tipo	Partes	Agente fundente	Resistencia a la flexión a 25°C libras/pulgada cuadrada	Porosidad %
a	F	9	A	91	3	550	36
b	F	16	A	84	3	1400	43
c	P	5	B	25	0.6	1650	28
d	P	5	C	25	1.2	2750	41
e	P	5	C	25	0	370	34
f	P	5	C	25	0.6	1030	28
g	Ninguno		C	25	0.6	50	44

F= hoja conforme Tabla X 50% de NaOH acuoso, a excepción de  
 P= polvo (d) en que se emplea 50% de acetato sódico acuoso.

Ejemplo 16\*

El procedimiento de las muestras c a g del Ejemplo 15 se aplica a una mezcla de 15 partes del polvo de aluminio del Ejemplo 15, 85 partes de carburo de silice de 30 a 120 mallas y 2,5 partes de acetato sódico. Las muestras tomadas del disco resultante tienen una resistencia a la flexión de 5950 libras por pulgada cuadrada a 25°C. Un disco comparativo hecho del mismo modo, pero sin aluminio, tiene una resistencia a la flexión de únicamente 230 libras por pulgada cuadrada.

Sustituyendo el carburo de silice en el proceso catalizador de más arriba por óxido de circonio estabilizado o carburo de tántalo, se obtienen compuestos igualmente fuertes, carentes de un armazón continuo de óxido formado "in situ".

Teoría

Si bien no se puede establecer ninguna teoría particular, se cree que en las condiciones de la oxidación, los agentes fundentes aplicados sobre la superficie de las partículas metálicas, actúan desprendiendo el revestimiento protector de óxido característico de los metales del grupo citado, en cuanto dicho revestimiento se forma, con lo que permi-



273023

ten una oxidación progresiva del área de la sección transversal de la partícula metálica hasta cualquier grado deseado. Adicionalmente a este desprendimiento provocado de los revestimientos protectores de óxido de la superficie metálica, parece ser que el agente fundente actúa también como agente transferente de la oxidación, acelerando con ello el proceso de oxidación. Las sales que contienen oxígeno son especialmente ventajosas como agentes fundentes. Cuando el tamaño y la densidad de las partículas metálicas en la estructura en bruto lo permiten, la producción y el desprendimiento simultáneo del revestimiento protector de óxido de cada partícula, tienden a difundir una dentro de otra, proporcionando con ello una intra-distribución molecular mutua de óxido, que se convierte en una estructura final auto-limitada. Durante el proceso la forma oxidada del elemento nominal del agente fundente se difunde a veces a través del óxido metálico formado "in situ". Otras veces el agente fundente se pierde en la atmósfera durante el calentamiento. En determinadas combinaciones de metales y rellenos refractarios, la reacción química tiene lugar entre los materiales sometidos al calor, produciendo por ejemplo espinelas.

Condiciones del Procedimiento

Según ha sido ya mencionado, con anterioridad al tratamiento térmico de las partículas metálicas del compuesto en una atmósfera oxidante, se ponen las superficies de las partículas del compuesto en contacto íntimo con un agente fundente de los indicados ya anteriormente. El agente puede ser aplicado sobre la superficie de las partículas metálicas con anterioridad a su conglomeración o en cualquier momento anterior a la operación de calentamiento final. Es preferible aplicar el agente a un conglomerado "suelto", por ejemplo, un conglomerado menos compacto que el conglomerado final que es sometido a la operación térmica. Esta técnica ayuda eficazmente a aplicar el agente sobre la superficie metálica de forma bien distribuida por todo el cuerpo del conglomerado. Cuando se emplean



273523

5 formas de filamentos o alargadas, el conglomerado se transforma en un lecho suelto o forma previa con una densidad aparente de 0,01 a 75% del metal sólido. Las partículas en este lecho se ponen entonces en contacto con el agente fundente. Este agente, puede ser aplicado en seco, en solución, en forma de gas o de fusión. La técnica empleada para poner en contacto el fundente con la superficie metálica, no tiene importancia. Así, por ejemplo, se puede espolvorear o aplicar a pistola sobre el metal, o bien se puede sumergir el metal en una solución del agente o en una fusión del mismo. Es conveniente emplear una 10 solución acuosa concentrada o una papilla. El empleo de presión y/o vacío para ayudar a una distribución uniforme y completa del agente sobre las superficies de las partículas, resulta a menudo ventajoso. Asimismo puede resultar ventajoso, cuando se emplean soluciones diluidas, el agregar un agente espesador, tal como una carboxi - metil - ce- 15 lulosa sódica. Particularmente cuando la proporción entre metal y material refractario de relleno es baja, se puede aplicar el agente fundente sobre el material de relleno refractario, agregándose las partículas de metal a la mezcla húmeda indicada en los Ejemplos 15a y b. En los casos en que el fundente por si mismo no actúa como aglutinante y, 20 especialmente, cuando se emplea 20 a 50% de aluminio en forma de lámina cortada o de gránulos, resulta ventajoso agregar pequeñas cantidades de agua, alcohol etílico, glicol etilénico, acetona, soluciones acuosas de celulosa carboxi - metilica, caucho, goma arábiga, alcohol polivinílico, pirrolidona polivinílica, gomas naturales, cola y similares, para 25 aumentar la fuerza en bruto del objeto moldeado. Para este objeto se puede emplear también un adimento auto - aglutinante, tal como cemento Sorel ( $2MgO. 1MgCl_2.6H_2O$ ) o una mezcla de óxido de magnesio y cloruro sódico saturado. Preferentemente se emplea un material que en las condiciones del calentamiento se queme. Generalmente resulta apropiado 30 alrededor de 0,1% a 2% de aglutinante. La cantidad del agente a emplear variará de acuerdo con la naturaleza del metal, así como de acuerdo con



273523

la naturaleza del agente.

5 El agente fundente se calcula a base del óxido de metal que se forma en los casos en que se emplea un precursor del óxido del metal. El óxido o hidróxido del metal puede variar en cantidades de desde 0,05 a 20% con relación al peso total de la estructura en bruto, Preferiblemente se emplea de 0,2 a 5% para formar las estructuras que tienen un armazón, mientras que para las estructuras sin armazón es preferible emplear entre 0,1 a 2%. Se pueden emplear concentraciones mas altas de agente fundente, pero generalmente se evitan a no ser que el agente fundente deba actuar tambien como material refractario de relleno para prevenir un descenso inadmisibile del punto de fusión de la estructura final y la pérdida de resistencia metálica a temperaturas elevadas.

15 Después de aplicar el agente fundente sobre el lecho suelto del metal, se moldea el compuesto a presión para darle la forma final deseada. Cuando las estructuras que se desea obtener contienen alrededor de 20% en peso de metal y más en la forma en bruto, es preferible emplear un metal dúctil para mejorar la aptitud de moldeado en este estado, sobre todo cuando se desean formas finales complicadas. El objeto moldeado se seca entonces. Cuando se trata de conseguir estructuras en las que predomine el armazón, es conveniente que los objetos en bruto tengan una porosidad de 25 a 85% a la temperatura de caldeo de 700 a 1600°C con objeto de permitir que el oxígeno penetre a través del objeto moldeado. Esto es especialmente importante cuando se trata de fabricar objetos macizos tales como ladrillos refractarios. Cuando se trata de obtener estructuras predominantemente sin armazón o en forma de tejido, debe el objeto en bruto y seco tener una porosidad de entre alrededor de 20 y 70% a la temperatura de caldeo de 600 a 1050°C, con el fin de permitir la penetración del oxígeno.

30 El objeto moldeado y seco "en bruto" se calienta entonces en una at-



273523

mósfera oxidante, tal como aire, oxígeno o mezclas de oxígeno y gases inertes, a una temperatura de por lo menos alrededor de 400°C, pero inferior a la temperatura de ignición del metal a la concentración de oxígeno empleada. Las condiciones exactas para este caldeamiento dependen de la porosidad en bruto del objeto moldeado, de la cantidad de metal, de la cantidad y clase del agente fundente y de la temperatura. Estos factores y sus relaciones entre sí no son ningún secreto para los profesionales. Con objeto de conseguir una oxidación de las partículas de metal sustancialmente completa y homogénea, se deberán elegir los factores mas arriba mencionados de tal modo, que no tenga lugar una ignición espontánea y rápida, ni tampoco una reducción espontánea y rápida de los componentes que no sean aluminio. Por lo general, al menos la primera fase de la oxidación debe efectuarse a una temperatura relativamente baja. Así, por ejemplo, se puede emplear una temperatura de alrededor de 700 a 1050°C durante un periodo de aproximadamente 1/2 a 48 horas, cuando se trata de aluminio en combinación con una cantidad de óxido o hidróxido de metal alcalino no superior a 0,1 a 3%. Los agentes fundentes menos activos, tales como el MgO, en cantidades de 0,1 a 10% requieren de una a 72 horas a temperaturas de 1000 a 1300°C o superiores. Para los metales que tienen un punto de fusión relativamente bajos tales como el aluminio y el magnesio, es preferible calentar a una temperatura inicial relativamente baja, hasta que se haya desarrollado una fuerte película de óxido que conserve la forma moldeada del compuesto durante la oxidación subsiguiente a temperatura mas elevada.

La temperatura y el periodo de la fase de calentamiento son funciones correlativas. Pueden variar ampliamente, dependiendo primordialmente de la naturaleza del metal, de la naturaleza del agente fundente, de la concentración de dicho agente y de la naturaleza de la atmósfera oxidante. En general se puede emplear cualquier temperatura por debajo del punto de fusión del metal favoreciendo las temperaturas elevadas la disminu-



273523

ción del periodo de calentamiento necesario, El calentamiento se pro-  
longa durante un tiempo suficiente para permitir el desarrollo del óxi-  
do, lo que redundará en un aumento de peso de por lo menos 10% con rela-  
ción al metal en la estructura en bruto. La fuerza de la trabazón en el  
5 tipo de estructura de armazón continuo, parece ser debida a la intra -  
distribución del óxido desarrollo a un nivel molecular, por ejemplo,  
para formar una solución sólida. El periodo de calentamiento puede  
variar ampliamente, incluso con relación a cualquier combinación de  
agente y metal, dependiendo del tipo de producto final deseado. General-  
10 mente la oxidación se realizará a una temperatura de entre 600 y 1000°  
aproximadamente, cuando se emplea una atmósfera de aire o una atmósfe-  
ra que contenga una cantidad equivalente de oxígeno y una cantidad nor-  
mal de agente fundente. Según se ha explicado ya más arriba, cuando se  
usa un metal con un punto de fusión, tal como aluminio o magnesio, es  
15 preferible emplear una fase preliminar de oxidación a una temperatura  
próxima al punto de fusión del metal tal como, por ejemplo, 16 horas  
a 600°C ó 2 horas a 700°C. En éste último caso la estructura debe estar  
bien soportada, de modo que el objeto posea un mínimo de tensión y no  
sea extruido el aluminio fundido. La duración de esta oxidación prelimi-  
20 nar dependerá tambien de las dimensiones de las particulas de metal en  
la estructura. Esta observación se refiere a filamentos de un diámetro  
de 5 milésimas de pulgada. Después de haberse formado una corteza ini-  
cial de óxido, se puede llevar a cabo la oxidación secundaria o final a  
una temperatura más alta que, para el aluminio o el magnesio, puede ser  
25 de 850°C durante 4 horas o de 100°C durante 48 horas. Cuando únicamente  
se ha formado inicialmente una delgada pelíoula de óxido, seguida de un  
calentamiento por encima del punto de fusión del metal, se reviene algo  
de metal sin oxidar. Cuando se emplea este proceso para el aluminio, se  
forma siempre la forma cristalina alfa (corindón), independientemente  
30 de la temperatura usada. Puede salirse metal sin oxidar de la masa formada,



cuando la morfología de las partículas lo permite. Esto es un fenómeno poco corriente, debido aparentemente a la incompatibilidad entre dichos metales y sus óxidos. Cuando el metal se sale fundido, aparece en forma de glóbulos sobre la superficie de la estructura de óxido formada, pudiendo ser eliminado de allí por abrasión, tratamiento térmico o similares. Por este método se puede recuperar hasta 85% del metal original. Cuando se forma una película relativamente gruesa de óxido a la temperatura inicial, relativamente baja, no se reviene ningún metal al elevar la temperatura por encima del punto de fusión, sino que se observa una proporción de oxidación muy superior. Las dos fases de calentamiento pueden, si así se desea aplicarse por separado, con o sin fases de enfriamiento entre ellas. Por el contrario, se puede también aumentar la temperatura progresivamente hasta la magnitud deseada y en una proporción apropiada para formar la corteza inicial y a continuación favorecer, o bien la fusión del metal sin oxidar, o una oxidación ulterior en mayores proporciones. Adicionalmente a la extracción del metal residual por calentamiento por encima del punto de fusión del metal después de la formación parcial de óxido, se puede emplear una temperatura elevada también para cambiar la forma cristalina del óxido. Los metales que tienen un punto de fusión relativamente elevado, tales como el níquel, el hierro, el circonio, el cobre y el titanio, pueden ser colocados directamente en un horno a 800 a 1000°C para ser oxidados en una sola fase. Independientemente de la identidad del metal es esencial, no obstante, que no tenga lugar una ignición rápida durante la oxidación; así por ejemplo, el empleo de 1100°C en una atmósfera de aire, provoca una ignición rápida de una estructura de circonio, que proporciona una especie de esterilla suelta de muy poca resistencia mecánica. Por el contrario cuando la misma estructura es oxidada en una atmósfera que contenga únicamente 6% de oxígeno a 1100°C, y empleando silicato sódico como agente fundente se obtiene una estructura muy coherente. Es asimismo esencial que la



273523

temperatura empleada durante la oxidación sea inferior al punto de fusión del óxido del metal que forma el compuesto.

Durante la operación de calentamiento, el compuesto moldeado puede estar bajo presión o libre de fuerzas compresivas. Generalmente se prefiere que el óxido se desarrolle naturalmente, si bien un poco de presión tiende a mejorar la difusión entre las partículas contiguas. Las partículas que forman el compuesto de la estructura original pueden estar dispuestas sin orden ni concierto, pero también ordenadamente. Así, a pesar de que los ejemplos se refieren al empleo de fibras en que las partículas se hallan dispuestas sin orden ni concierto, se puede emplear también un orden de las fibras formando dibujos para conseguir las estructuras refractarias del presente invento. Estas fibras pueden estar rizadas, si así se desea, y a veces puede resultar conveniente trenzarlas o tejerlas para formar estructuras densas o afieltradas con anterioridad a la oxidación.

#### Identidad de los Metales.

Los metales apropiados para el empleo de acuerdo con el presente invento son todos aquellos que producen óxidos y sean refractarios, por ejemplo, los que tienen puntos de fusión superiores a alrededor de 1000°C y que poseen una rigidez estructural. Como materiales apropiados pueden ser citados el aluminio el berilio, el calcio, el cromo, el columbio, el cobre, el hafnio, el hierro, el magnesio, el níquel, el silicio, el tántalo, el torio, el titanio, y el circonio. Se prefiere el aluminio para formar el producto de armazón continuo anteriormente descrito. Se pueden emplear también partículas de 2 ó mas metales distintos, así como partículas de aleaciones de los metales citados y aleaciones con otros metales en las que los metales mencionados constituyen la componente preponderante. El metal empleado debe ser preferentemente limpio y exento de grasas y aceites. Para formar el armazón continuo es preferible que las formas metálicas tengan una dimensión de por lo menos



273523

alrededor de 10 milésimas de pulgada, una dimensión segunda de por lo  
 menos 0,5 milésimas de pulgada y una tercera dimensión de por ejemplo  
 0,5 y 125 milésimas de pulgada aproximadamente. Asi por ejemplo, si se  
 emplean esferas de aluminio, deben poseer éstas un diámetro de entre  
 5 10 y 125 milésimas de pulgada (entre 7 y 60 mallas aproximadamente). Las  
 formas cilíndricas, tales como fibras, deben tener un diámetro de entre  
 0,5 y 125 milésimas de pulgada y una longitud de por lo menos 10 milé-  
 simas de pulgada. La longitud no es decisiva y puede variar entre fibras  
 10 cortas y filamentos continuos. Para producir estructuras que tengan un  
 armazón pequeño o no continuo, pueden servir otras formas. A este res-  
 pecto se ha comprobado que la relación entre el área de la superficie  
 y el volumen, expresada en  $mm^{-1}$  (por ejemplo milímetros recíprocos) pue-  
 de ser empleada para designar formas especialmente útiles. Para mayor  
 comodidad se ha expresado esta relación mas abajo para diversas esferas  
 15 de aluminio. La proporción para láminas de 190 x 5 x 10 milésimas de  
 pulgada (como las empleadas en el Ejemplo 15) es de  $24 mm^{-1}$ .

Tamaño máximo de malla pasante	Diámetro de la esfera en mm.	Área de superficie $mm^{-1}$ volumen
7	2,83	2,1
20	0,84	7
25	0,71	<u>8,5</u>
60	0,250	<u>24</u>
100	0,149	41
200	0,074	81
25	325	0,044
		140

Las formas con relaciones de 7 a 100 pueden ser ventajosas, si bien  
 se prefieren relaciones de 10 a 80. El empleo de formas con relaciones  
 de 5 o menos, producen a veces una trabazón poco regular del material  
 refractario. Son preferibles partículas de tamaño de malla de entre 20  
 30 y 150.



273523

Identidad de los agentes fundentes

Agentes fundentes apropiados para el empleo en la formación de las estructuras del presente invento, son según se ha definido ya más arriba, cualquiera de (I) los óxidos de un metal distinto al metal empleado para formar el óxido refractario mencionado y (II) un precursor de los óxidos (I), siendo dichos óxidos de (I) de un metal de la clase consistente en los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, cobre, plata zinc, antimonio y bismuto. Son preferibles los óxidos e hidróxido alcalinos de los metales y magnesio, estroncio y bario, particularmente para las estructuras en las que el aluminio es el componente metálico. Los óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos son preferidos para la formación de materiales refractarios de la variedad de armazón discontinuo. Entre los precursores apropiados de estos materiales, se pueden citar los acetatos, benzoatos, nitratos, nitruros, citratos, ditionatos, etilatos, formaldehidos, formatos, hidrosulfuros, hipocloruros, metalbisulfuros, metilatos, oleatos, oxalatos, percloratos, periodatos, persulfatos, salicilatos, selenatos, silicatos, estearatos, sulfatos, sulfuros, tartratos y disulfatos de los mencionados metales. Si no clasificados de por sí dentro de la clase de agentes fundentes, estos compuestos proporcionan, en las condiciones de la reacción, compuestos que se hallan dentro de la clase definida. Así, por ejemplo el acetato sódico y el benzoato sódico, proporcionan óxido sódico que es un óxido de un metal alcalino. Asimismo el óxido de trialquilo de estaño y el silicato de plomo ( $PbSiO_3$ ) son aprovechables como agentes fundentes. Otros agentes fundentes pueden ser hallados mediante el ensayo que citamos a continuación.

Ensayo de agentes fundentes

Aproximadamente 25 gramos del aluminio a emplear en el procedimiento se depositan en un crisol de galactita de 40 ml ("alundum" fabricado por la Norton Company de Worchester, Mass.). El crisol se introduce en un



273523

5      horno eléctrico para fundir el aluminio, se saca y se limpia la superfi-  
cie del metal para extraer cualquier óxido de aluminio formado. En el  
centro de la superficie del aluminio se produce una bolsa después de  
enfriado. En esta bolsa se coloca la mayor parte de una muestra de un  
gramo de un candidato de agente fundente en polvo (un óxido o hidróxido  
de metal, o bien un compuesto que forme un óxido metálico en las condi-  
ciones del ensayo). Una menor cantidad del polvo se deposita de tal modo,  
que haga contacto, tanto con el aluminio, como también con el crisol  
por el borde. Se prepara también un ensayo de control empleando alúmina  
10      en polvo.

15      Los crisoles se colocan en un horno eléctrico con atmósfera de aire  
y se calientan a 1000°C durante 10 horas. Seguidamente se enfrían los  
crisoles lentamente y se examina la reacción. Si el candidato es en efec-  
to un agente fundente a la primera temperatura ensayada, se puede repe-  
tir el ensayo a una temperatura algo inferior (de por ejemplo 850°C) para  
poder clasificar mejor la temperatura efectiva. Si en el primer ensayo  
no tiene lugar ninguna reacción, se puede ensayar temperaturas más ele-  
vadas (de por ejemplo 1300 y 1400°C alternativamente).

20      Los agentes fundentes más efectivos (clase 1ª) se caracterizan por  
desaparecer por completo, por oscurecer la superficie del aluminio y  
por la aparición de un color negro en el exterior del crisol. Con agen-  
tes fundentes menos efectivos (clase 2ª) no se observa el ennegrecimien-  
to del crisol pero (1) la superficie del aluminio se oscurece y (2) el  
candidato de agente fundente desaparece y/o el aluminio se ha espumado  
25      en comparación con el empleado como control. Los candidatos que no cum-  
plen los requisitos más arriba indicados, pero que por lo menos se funden  
parcialmente en la superficie del metal, se consideran fundentes de la  
clase 3ª.

30      Si todo el candidato se encuentra todavía sobre la superficie del alu-  
minio, no puede ser considerado como agente fundente para este procedi-



273523

miento.

Los candidatos deben ser restringidos a compuestos sustancialmente no volátiles o bien ser fluidos bajo presión a efectos de obtener resultados válidos.

5. A continuación hemos clasificado algunos agentes fundentes de acuerdo con este ensayo:

Tabla XII

	<u>Candidato</u>	<u>a 850°C</u>	<u>a 1000°C</u>	<u>a 1300°C</u>
	LiOH	Clase 2ª	Clase 1ª	
10	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$		Clase 1ª	
	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Clase 2ª	
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$			Clase 2ª
	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			Clase 2ª
	$\text{BaCO}_3$		Clase 1ª	
15	$\text{V}_2\text{O}_5$	Clase 2ª	Clase 2ª	
	$\text{MoO}_3$		Clase 2ª	
	$\text{WO}_3$			Clase 2ª
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Clase 1ª		
	NaOH	Clase 1ª		

20. Según se desprende de esta tabla, el elemento del agente fundente, según ha sido definido, tiene que ser otro distinto al elemento de las partículas del metal empleado. Ello queda demostrado por el ejemplo siguiente.

Ejemplo 17º

25. 10 gramos de un óxido de aluminio de 80-200 mallas se mezclan con 1 gramo de polvo de aluminio (de un grano máximo de 0,002 mm). Se agrega el agua suficiente para obtener una papilla y en calidad de espesador se agrega 1/4 de gramo de una carboxy-metil-celulosa poco viscosa. La mezcla se deja reposar durante la noche y se seca a 150°C, formando una  
30. oblea de aproximadamente 2-1/2 pulgadas de diámetro y 1/4 de pulgada de



273523

5 grueso. La oblea seca se introduce a continuación en un horno caliente (1100°C) en una atmósfera de oxígeno al 100%. La oblea se inflama y resplandece. La oxidación se completa al cabo de pocos minutos. El resultado es una estructura muy débil. La temperatura no es lo suficientemente elevada para sintetizar o fundir el óxido de aluminio.

Atmósfera oxidante

10 La atmósfera durante la operación de caldeo tiene que tener caracter oxidante. Para este fin lo mas conveniente es emplear aire. No obstante se puede acelerar el proceso enriqueciendo la atmósfera con oxígeno u ozono. Otras atmósferas oxidantes que pueden ser empleadas, son las mezclas de argón y oxígeno y de helio y oxígeno. El metal puede también ser transformado en un nitruro, boruro o siliciuro o carburo, proporcionando productos aprovechables. Cuando se emplea aluminio como componente metálico de la estructura en bruto, es preferible evitar el empleo de gases que contengan nitrógeno.

Materias refractarias de relleno

15 Según se ha explicado ya anteriormente, pueden las estructuras del presente invento contener hasta alrededor de 95% de una materia cristalina de relleno especial, cristalina. Generalmente puede ser esta, cualquiera de los carburos de aluminio, boro, hafnio, niobio, silicio, tántalo, torio, titanio, tungsteno, vanadio y circonio, los nitruros de aluminio, boro, hafnio, niobio, tántalo, torio, titanio, uranio, vanadio y circonio; los boruros de cromo, hafnio, molibdeno, niobio, tántalo, titanio, tungsteno, vanadio y circonio; o los óxidos de aluminio berilio, cerio, hafnio, lantano, magnesio, uranio, itrio, y el óxido estabilizado de circonio o compuestos de los mismos. Asimismo pueden ser empleados como refractarios de relleno muchos de los óxidos empleados como agentes fundentes, siempre que estén concentrados suficientemente y tengan dimensiones adecuadas. Es preferible que el refractario de relleno tenga un tamaño tal que sus particular pasen a través de un tamiz de 8 mallas, mientras



273525

que sean retenidas en su mayor parte por un tamiz de 200 mallas. El empleo de partículas más pequeñas dificulta el transformar el metal por completo, sobre todo cuando se trata de aluminio, tiende a producir productos de densidades aparentes indeseablemente elevadas, y es origen de contracciones indeseablemente grandes durante el tratamiento térmico.

Los materiales refractarios indicados pueden sustituirse en sus estructuras no térmicas por sus precursores que darán las cualidades refractarias deseadas durante el tratamiento térmico, por ejemplo hidróxido de magnesio.

#### Tratamientos posteriores.

Cuando se desea obtener un revestimiento no poroso sobre el cuerpo refractario, se pueden aplicar revestimientos tales como de óxido de aluminio, óxido de circonio, dióxido de titanio, tántalo, un siliciuro y similares, empleando la técnica usual en la pulverización de metales.

Las cavidades del cuerpo refractario pueden ser también rellenas de metales, otros refractarios, vidrios o polímeros, bien sea por medio de un tratamiento ulterior, o bien incorporando un material (por ejemplo un titanato potásico fibroso) en la estructura en bruto antes de ser sometida a un tratamiento térmico. Si bien pueden existir vidrios, o bien ser agregados en un tratamiento posterior, o bien también ser formados "in situ", las estructuras del presente invento se caracterizan por su cristalinidad. Preferentemente alrededor del 90% en peso de la estructura se cristalina.

#### Utilidad

Los productos del presente invento son componentes estructurales útiles de aparatos que hayan de soportar temperaturas elevadas, tales como ladrillos para mamposterías de hornos, paneles aislantes, crisoles, cuerpos abrasivos con forma, materiales de soporte, catalizadores y portacatalizadores, secciones tubulares, cajas de motor, cojinetes, núcleos de bobinas electrónicas, casquillos de tubos electrónicos, paredes de peso ligero, rígidas, resistentes al fuego, forros para motores



3523

de cohetes forros para motores de reacción y otros.

El procedimiento del presente invento puede ser empleado también para adoptar superficies apropiadas con un revestimiento refractario. La masa de las partículas de metal y del fundente pueden ser sometidas al fuego en contacto con la superficie del objeto que se desea revestir.

Los objetos del presente invento, sin o con tratamiento térmico parcial pueden ser soldados entre si, poniendolos en contacto íntimo y calentándolos.

El presente invento es en parte una continuación de la solicitud de patente de los EE. UU. número 82.053 solicitada el 11 de Enero de 1961 y de la número 133.977 solicitada el 25 de Agosto de 1961.

Los técnicos comprenderán al leer la presente memoria, que son posibles muchas modificaciones equivalentes del presente invento, sin apartarse de su idea fundamental.

Conversión de medidas: 1 libra = 453,6 g; 1 pulgada = 2,54 cm; 1 pulgada<sup>2</sup> = 6,45 cm<sup>2</sup>.

#### REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar productos refractarios cristalinos que comprende la oxidación "in situ" de partículas metálicas de óxido refractario, caracterizado porque se prepara una mezcla en crudo poniendo en contacto íntimo (A) de alrededor de 5% a aproximadamente 99,98% en peso de partículas de metal de óxido refractario con (B) de alrededor de 0,02% a aproximadamente 20% en peso de un óxido o un precursor de un óxido de uno o más metales alcalinos, metales alcalino-terreos, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, cobre, plata, zinc, antimonio, o bismuto pero no con el óxido del metal citado en (A), y si se desea la mezcla en crudo puede contener también un material refractario de relleno hasta alrededor del 95%, el cual en el caso de estar presente lo está en una forma particular cristalina, teniendo la mezcla en crudo una porosidad después de la eliminación de los materiales



273528

5 volátiles de al menos alrededor del 20%; y calentándose después la mezcla en crudo en presencia de óxigeno gaseoso a una temperatura de al menos 400°C. pero por debajo del punto de fusión de cualquier material refráctario de relleno presente, continuándose el calentamiento hasta que la oxidación del metal origina una ganancia en peso de al menos alrededor del 10%, basada en el peso del metal.

2º.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el metal es aluminio.

10 3º.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 y 2 en el que al menos alrededor del 20% de la mezcla en crudo está constituido por dichas partículas metálicas, que tienen una dimensión de al menos 10 mils. una segunda dimensión de al menos 0,5 mils. y una tercera dimensión entre alrededor de 0,5 mils. y 125 mils.

15 4º.- El procedimiento de la reivindicación 3 en el que dichas partículas metálicas son polvo de aluminio de un tamaño de 7 a 60 mallas.

20 5º.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 4 en el que dicha mezcla en crudo comprende de un 0,02 a 10% de un óxido, hidróxido o precursor de un óxido de magnesio, estroncio, bario o un metal alcalino.

6º.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 5 en el que dicha mezcla en crudo contiene partículas de relleno refractarias de magnesio y/o de cromo.

25 7º.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 5 en el que dicha mezcla en crudo comprende del 96 al 99,98% de metal aluminio.

8º.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 7 en el que dicho metal (A) está presente en capas alternas de hojas metálicas rizadas.

30 9º.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 8 en el que se continua la oxidación a una temperatura por debajo del punto de fusión



273523

del metal hasta que prácticamente todo el metal se convierte en óxido.

5

10\*.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 9 en el que la temperatura de oxidación está por debajo del punto de fusión del metal y se interrumpe antes de la conversión de prácticamente todo el metal en óxido.

10

11\*.- El procedimiento de la reivindicación 10 en el que después de formarse una piel relativamente espesa de revestimiento óxido sobre las partículas metálicas, la temperatura de oxidación se eleva por encima del punto de fusión del metal hasta que prácticamente todo el metal se convierte en óxido.

15

12\*.- El procedimiento de la reivindicación 10 en el que, después de formarse una piel relativamente delgada de revestimiento óxido sobre las partículas metálicas, la temperatura de oxidación se eleva por encima del punto de fusión del metal para eliminar por fusión las restantes partes metálicas del producto refractario.

20

13\*.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 y 2 en el que dichas partículas de metal tienen una proporción de área superficial y volumen de entre alrededor de  $100 \text{ mm}^{-1}$  a aproximadamente  $7 \text{ mm}^{-1}$ .

14\*.- El procedimiento de la reivindicación 13 en el que dicha mezcla en crudo comprende del 5 al 20% de partículas metálicas de aluminio, del 80 al 95% de partículas de relleno refractario de magnesio, y del 0,05 al 5% de un óxido, hidróxido o precursor de un óxido de metal alcalino.

25

15\*.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS REFRACTARIOS CRISTALINOS"

Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta páginas escritas a máquina y dibujos adjuntos.

Madrid, 10 Enero, 1962

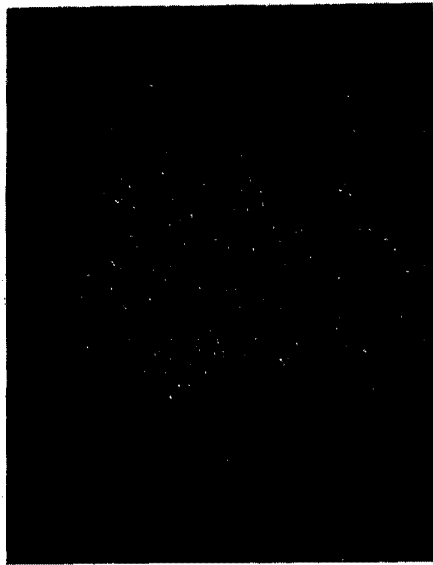
ALFONSO UNGRIA

30



**FIG. I**

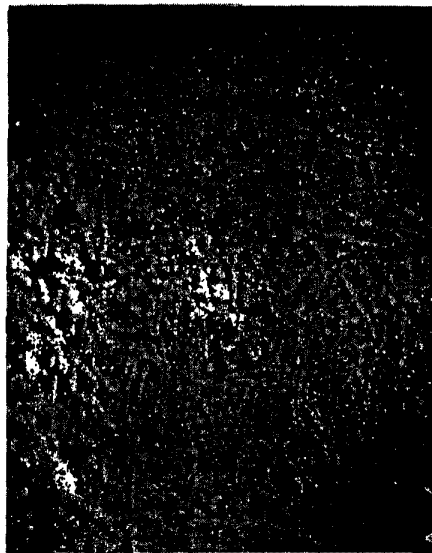
**273523**



**FIG. II**



**FIG. III**



ESCALA VARIABLE

MADRID, 10 DE Enero DE 19<sup>62</sup>

ALFONSO UNGRIA

*P.P. U. & Co.*  
*[Signature]*



273523

**FIG. IV**



ESCALA VARIABLE

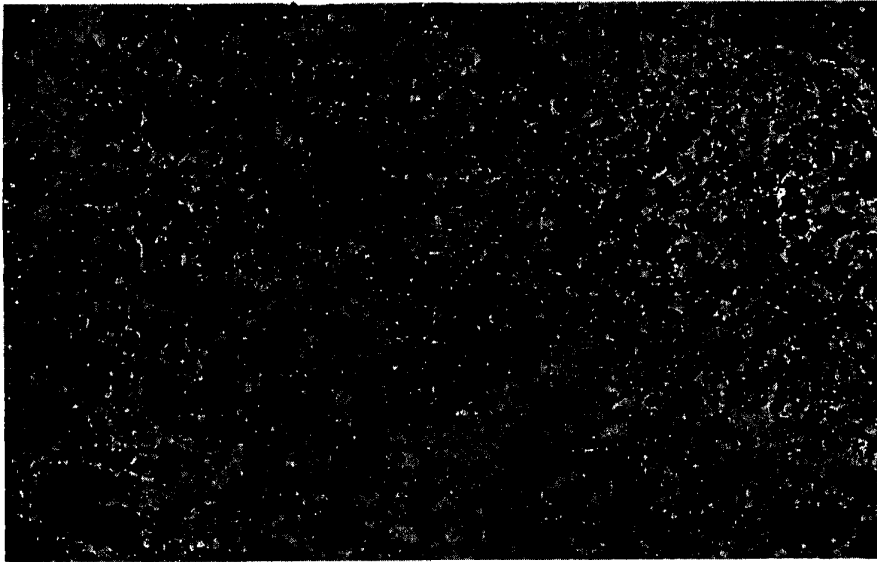
MADRID, 10 DE Enero DE 1962

ALFONSO UNGER

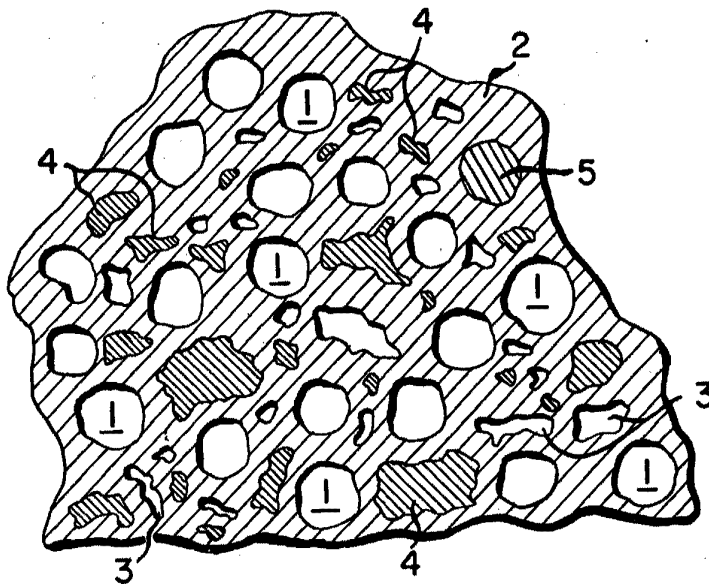
*1400*



**FIG. V**



**FIG. VI**



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 10 de Enero de 1962

Escritura de la Oficina

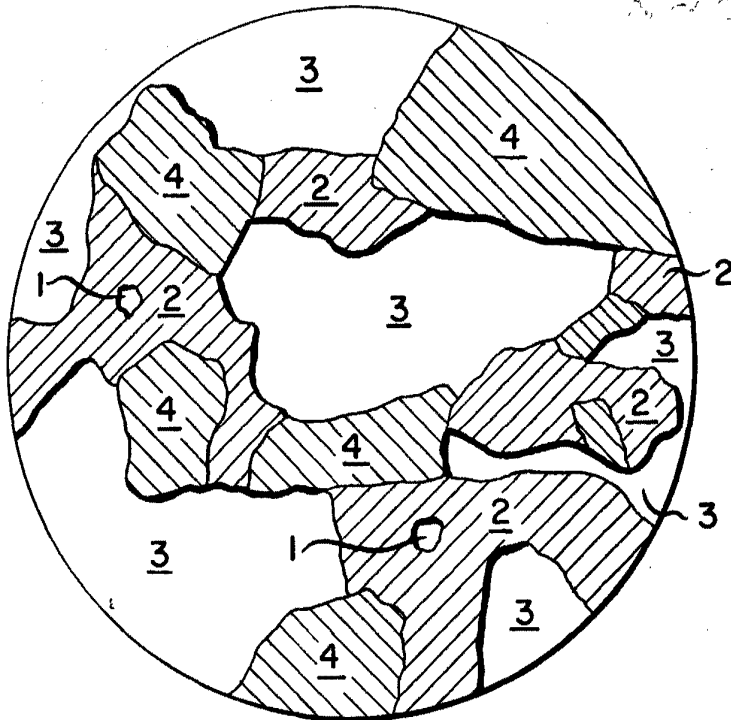
*[Handwritten signature]*



**FIG. VII**



**FIG. VIII**



ESCALA 1/1000  
MADRID, 10 de Enero de 1962

ANTONIO GARCIA

PP