

25 ENE 1963

P - 23.552

30103/SBM/JL/DS
Docket GECR 3823



1963

281533

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 13 de Octubre 1962 con el No 281.533

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COMPAGNIE DES LAMPES, entidad francesa, estable-
cida en 29, rue de Lisbonne, París, Francia, por:
"UN METODO PARA PRODUCIR UNA CERAMICA DE ALUMINA"

La presente invención se refiere a la preparación de
cuerpos cerámicos de alúmina traslúcida policristalina de al-
ta densidad. La invención concierne más en particular a un
método práctico de preparar dicha alúmina, adecuado para la
5 manufactura en términos económicos y comerciales.

En la solicitud de patente U.S. no. 80.965, de Robert
L. Coble, presentada el 3 de enero de 1961, titulada "Alúmi-
na transparente y método para su preparación" y cedida al
mismo cesionario de la presente, se exponen y reivindican
10 una alúmina traslúcida de propiedades de transmisión óptica

281533

25



perfeccionadas, y el método básico de prepararla. Dicha alú-
mina puede consistir en 99,9% o más, de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Es de estruc-
tura policristalina, y hermética a los gases, teniendo una
porosidad esencialmente nula. Típicamente, el material tiene
5 un peso específico de $3,98 \text{ g/cm}^3$ y un punto de fusión de
2040°C. El material difiere de la alúmina cerámica usual por
la virtual eliminación de poros, que permite lograr un alto
grado de traslucidez, aun cuando la diseminación de luz en
los límites de grano impide que el material sea completamen-
10 te claro o transparente. El material, en un espesor de mues-
tra de 0,5 mm tendrá en la gama visible una transmisión en
líneas de aproximadamente 30%, y una transmisión total de
aproximadamente 90%.

El método básico de Coble para formar un cuerpo traslu-
cido de alúmina policristalina de las deseadas característi-
cas ópticas comprende las etapas de comprimir una mezcla de
alúmina finamente dividida con magnesia como aditivo se-
cundario, y cocer la masa compacta bien en hidrógeno o al va-
cío, a una temperatura superior a 1700°C. La alúmina puede
20 constar totalmente de partículas de un orden de magnitud in-
ferior a la micra, con un tamaño medio comprendido aproxima-
damente entre 0,05 y 0,20 micras, o bien de hasta un 70% de
alúmina de un tamaño de partículas de 5 a 10 micras mezclada
con no menos de un 30% de alúmina submicrónica (de tamaño de
25 partículas inferior a la micra). La alúmina submicrónica ac-
túa como agente aglutinante o adhesivo para con las partícu-
las mayores. El método de Coble especifica que la pureza de
la alúmina no ha de ser inferior al 99% y, de preferencia,
ha de ser lo más alta posible, a fin de reducir la magnitud
30 de formación de segunda fase, que afectaría a la transparen-



281533

cia del cuerpo final por excesiva diseminación de luz.

La pequeña pero eficaz proporción de magnesia se añade a la alúmina finamente dividida, conforme al procedimiento de Coble, a fin de prevenir un excesivo desarrollo o crecimiento del grano durante la operación de cocción o sinterización, y lograr así el adecuado grado de transparencia. La proporción en peso de magnesia se halla convenientemente comprendida entre los límites de 0,06% a 0,5%, respecto a la alúmina. Se prefieren adiciones de magnesia ligeramente mayores cuando se desea obtener un máximo de transmisión de rayos infrarrojos, en tanto que las adiciones menores se prefieren cuando convenga tener un máximo de transmisión en el espectro visible. Para este último caso, una adición de magnesia de 0,2% en peso representa una cifra preferida.

En vista de la conveniencia de un máximo de pureza en la alúmina para la preparación de la cerámica traslúcida, la práctica predominante hasta ahora viene consistiendo en utilizar óxido de aluminio de la más alta calidad de pureza disponible. Este material se conoce como alúmina de pulir clase A, y se obtiene mediante la ignición de alumbre amónico previamente purificado por repetida cristalización. La alúmina de pulir de calidad o clase A es enteramente satisfactoria para la preparación de la cerámica traslúcida, pero es muy costosa, siendo su precio actual, aun por partidas de 454 kg, de varios dólares por kilogramo.

En la preparación de la cerámica traslúcida utilizando alúmina de pulir clase A surge el problema de mezclar y distribuir uniformemente en la alúmina el pequeño aditamento de óxido de magnesio. La alúmina es muy dura y por lo tanto abrasiva. La mezcla del óxido de magnesio con ella trae consigo



281545

un desgaste relativamente rápido de los recipientes, durante la agitación u operación de mezcla; esto es en sí mismo indeseable y, además, origina la contaminación de la carga.

Otro problema con el que insistentemente se tropieza en la manufactura de la cerámica traslúcida es el de la contracción incontrolada, desde la masa compacta cruda a la cerámica final.

El objeto principal de esta invención consiste en un método perfeccionado para producir cerámica de alúmina traslúcida utilizando materiales de bajo coste y evitando un costoso tratamiento. Otros objetos son un nuevo método perfeccionado para producir óxido de aluminio alfa a un tamaño de partículas controlado y con una proporción secundaria de magnesio uniformemente distribuida en todo él a fin de eliminar la necesidad de mezclar el óxido de magnesio con una carga de óxido de aluminio fuertemente abrasivo, y lograr una contracción controlada y homogénea en la cocción de la masa cerámica de alúmina.

Hemos descubierto que puede producirse una cerámica de alúmina traslúcida enteramente satisfactoria, utilizando como material básico de partida sulfato de aluminio de calidad comercial. El sulfato de aluminio de esta calidad es ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas y en la fabricación de papel, y es relativamente muy barato, evaluándose su coste en pesetas por kilogramo. La pequeña proporción, menor del 1%, de óxido de magnesio se añade preferiblemente en la forma de sulfato de magnesio, pero pueden utilizarse otras sales de magnesio, como el nitrato y el carbonato. Como el sulfato de aluminio es cristalino y de grano relativamente basto, el sulfato de magnesio puede mezclarse fácilmente con



101533

5 él, sin abrasión para los recipientes. El sulfato de aluminio es entonces calcinado, esto es, caldeado para expulsar los componentes volátiles, hasta que el material se convierte totalmente en $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, en un tamaño de partículas inferior a la micra y con el MgO uniformemente distribuido por todo él. Luego se continúa caldeando, y la temperatura se aumenta por encima de 1100°C pero sin llegar a 1700°C , con lo cual el $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ se convierte en $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Al continuar calentando, el tamaño de partículas del $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta, y el tamaño medio de partículas y la distribución de éstas se controla de modo reproducible regulando la temperatura y la duración de la cocción. En el sucesivo tratamiento para producir la cerámica de alúmina, el tamaño y distribución de partículas determinan el grado de contracción al pasar de la masa cruda compacta a la cerámica traslúcida. La invención, pues, proporciona un medio fácil y conveniente para controlar la contracción.

15 Para más objetos y ventajas, y para una mejor comprensión del invento, se dirige ahora la atención hacia la descripción que sigue, de una forma preferida de procedimiento realizado conforme a la invención. Las características de la
20 invención que se consideran constitutivas de novedad se señalarán más en particular en las reivindicaciones finales.

25 El sulfato de aluminio de calidad comercial que se toma como material básico de partida en nuestro procedimiento perfeccionado consta de cristales blancos monoclinicos correspondientes a la fórmula $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en la cual x se encuentra comprendido entre 12 y 18. El material fluye con relativa libertad, y es relativamente no abrasivo, de modo que el sulfato de magnesio, destinado a proporcionar óxido de magnesio
30 como inhibidor de un excesivo crecimiento del grano durante

281533²



la cocción de la cerámica, se mezcla fácilmente con aquél en esta etapa. La proporción de sulfato de magnesio añadida corresponde a una adición de 0,06% a 0,5% en peso de magnesia respecto a la alúmina; y para un máximo de transmisión en el espectro visible, la adición preferida consiste en 0,2% en peso de magnesia, respecto a la alúmina. Un medio conveniente para mezclar e incorporar la magnesia consiste en colocar las cantidades medidas de sulfato de aluminio y sulfato de magnesio en un gran recipiente cilíndrico y hacer girar el recipiente sobre su eje horizontal sobre un par de rodillos de volteo, de manera ya conocida.

La carga de sulfato de aluminio se coloca a continuación en un crisol adecuado, como, por ejemplo, en un crisol de Vycor (de Vidrio de cuarzo) o de sílice, bajo una campana de evacuación, y se caldea. El sulfato de aluminio empieza a derretirse o disolverse en su propia agua de cristalización justamente por bajo de los 100°C. El sulfato de magnesio se disuelve igualmente en el líquido, de modo que en este punto se logra una mezcla completa y perfecta. Al continuar calentando, se van el agua y el trióxido de azufre y se descompone el sulfato. La reacción es teóricamente completa a 770°C, (en la práctica entre 950° y 1100°C), y el óxido de aluminio se halla entonces en forma de un fino polvo blanco de γ Al₂O₃, de partículas inferiores en general a una micra, en tamaño. El sulfato de magnesio se descompone también en óxido de magnesio, dando agua y trióxido de azufre, y la magnesia resultante queda uniforme y perfectamente distribuida por toda la alúmina a escala molecular. Nuestro procedimiento, pues, elimina por completo la necesidad de mezclar o molar mecánicamente la magnesia hasta convertir en fino polvo la alúmina altamente abra-

281533



siva.

El caldeo de la mezcla de γ Al_2O_3 y MgO se continúa a una temperatura superior a 1100°C , pero sin llegar a 1700°C (adecuadamente, 1200°C a 1300°C), con lo cual la γ Al_2O_3 se convierte al alfa Al_2O_3 . Al continuar calentando, el tamaño de partículas de la Al_2O_3 aumenta gradualmente. Regulando la temperatura y la duración de la cocción, se puede controlar de modo reproducible el tamaño de partículas y su distribución, manteniéndose en todo momento una dispersión esencialmente perfecta del MgO por toda la masa.

Para convertir la mezcla de Al_2O_3 y MgO en la cerámica de alúmina traslúcida, puede ser primero apretada, luego triturada y cribada, adecuadamente a través de un tamiz de nylon de malla 20, para eliminar las partículas excesivamente grandes. A continuación, una carga adecuada se prensa a presiones de 350 a 3500 kgs por centímetro cuadrado, según el tamaño del cuerpo a fabricar, dándole aproximadamente la configuración deseada y teniendo en cuenta la contracción. La presión ha de ser suficiente para producir una masa cruda compacta de una densidad no menor del 35% de la densidad teórica de un mono-cristal de alúmina. El prensado puede hacerse utilizando una matriz o por otro procedimiento apropiado.

La masa cruda compacta recibe a continuación una cocción previa en aire a una temperatura de 800 a 1200°C . La precocción a 900°C durante alrededor de una hora es usualmente suficiente, y da a la masa compacta una resistencia mecánica adecuada para la mecanización. La masa compacta precocida es luego mecanizada a su forma final, teniendo en cuenta la contracción en la sinterización final.



281533

La etapa final consiste en sinterizar la masa compacta precocida y mecanizada, a temperaturas no inferiores a 1700°C, y preferiblemente comprendidas entre los límites de 1800 a 1950°C. Las temperaturas superiores son normalmente más ventajosas, por el hecho de que la difusión del aire encerrado en los poros, de dentro del cuerpo a fuera, puede efectuarse más rápidamente, con el consiguiente aumento en las propiedades ópticas. La masa compacta puede ser cocida durante diversos períodos de tiempo, según la temperatura de sinterización.

A una menor temperatura (por ejemplo, de 1700°C) puede necesitarse un período de 24 horas, en tanto que a 1900°C el tiempo puede quedar reducido a solamente de 6 a 10 horas, o menos. Efectuando la cocción durante períodos más largos a las temperaturas superiores se obtienen cerámicas de transparencia algo mejor que con una temperatura más baja o menos tiempo. La cocción o sinterización final se realiza de preferencia en atmósfera de hidrógeno, a fin de lograr un máximo de transparencia. Como alternativa, la cocción puede efectuarse en el vacío, pudiendo obtenerse propiedades ópticas de transmisión del mismo orden que las logradas por la cocción en hidrógeno.

Un resultado completamente fortuito e inesperado de nuestro método de preparación de la cerámica de alúmina translúcida es el de la alta calidad que se obtiene en el producto final a pesar de la relativa impureza de los materiales de partida. Las principales impurezas en relación con el sulfato de aluminio son el hierro, sodio y silicio. Hay otras muchas impurezas en menor proporción, algunas de las cuales, principalmente las gaseosas, son expulsadas o eliminadas durante la ignición del $Al_2(SO_4)_3$ para su conversión en Al_2O_3 . Aún así, el Al_2O_3 así obtenido contiene sensiblemente más im

281533



purezas de Fe y Na que la alúmina clase A, de pulir, como se indica en la tabla I.

TABLA I

Pureza de la alúmina

5	Impureza	Al ₂ O ₃ de pulir, clase A	Al ₂ O ₃ procedente de Al ₂ (SO ₄) ₃
	Fe	10-20 ppm	150 ppm
	Na	25 ppm	4700 ppm

10 Como se observará, la Al₂O₃ procedente de Al₂(SO₄)₃ contiene alrededor de 200 veces más sodio y 10 veces más hierro como impurezas que la alúmina de pulir, clase A. Cuando se analiza la alúmina policristalina traslúcida prepa-
rada conforme al procedimiento de Coble, una de sus caracte-
rísticas sobresalientes es su elevadísima pureza, de más de
15 99,9% de Al₂O₃, y hasta ahora se ha venido considerando ne-
cesario utilizar para su preparación materiales de elevadí-
sima pureza. Por lo tanto, resulta por completo inesperado
que se obtenga alúmina policristalina traslúcida partiendo
de un Al₂O₃ que contiene hasta un 0,47% de impureza de sodio.
20 La cerámica de alúmina obtenida conforme al presente método
económico de preparar Al₂O₃ es esencialmente igual en cali-
dad a la obtenida utilizando la costosa alúmina de pulir, de
clase A.

25 A pesar de la naturaleza relativamente impura de la alú-
mina obtenida por ignición del sulfato de aluminio, la cerámi-
ca de alúmina obtenida de aquella es sensiblemente igual en
propiedades físicas a la obtenida de la alúmina de pulir cla-
se A, mucho más costosa. Las propiedades ópticas son prácti-
camente las mismas, estando la transmisión total comprendida
30 en el margen de 70% a 80% en muestras consistentes en discos



281533

2

de 25,4 mm pulidos por ambas caras a un espesor de 1 mm. La robustez o resistencia física es aproximadamente la misma en ambos casos; por ejemplo, la fuerza necesaria para romper tubos similares, en flexión de tres puntos es de 48,1 kg para un tubo preparado conforme al procedimiento de esta invención, y de 51,6 kg para un tubo preparado utilizando alúmina de pulir clase A. Las propiedades eléctricas son esencialmente las mismas en ambos casos, siendo el factor de potencia menor de 0,00003, la constante dieléctrica de 10,0 aproximadamente, y el factor de pérdidas menor de 0,00025.

En un intento de hallar una explicación para la alta calidad de la cerámica producida a base de alúmina obtenida de sulfato de aluminio de calidad comercial, se han efectuado análisis espectroscópicos tanto de la alúmina originaria como de la cerámica final, en un caso utilizando la costosa alúmina de pulir clase A, y en el otro caso utilizando alúmina económica procedente de sulfato de aluminio de calidad comercial. El producto cerámico final muestra en ambos casos una respuesta espectral casi idéntica. En la cerámica conforme a la invención, la concentración de la mayoría de las impurezas es menor de lo que era en la alúmina original, de la cual se produjo. En particular, el sodio que se hallaba presente en apreciable cantidad en la alúmina original se reduce en concentración, hasta el punto de que las líneas espectrales son apenas visibles. Probablemente, lo que ha ocurrido es que el sodio ha sido eliminado de la mezcla por vaporización durante el proceso de cocción final.

Otra ventaja de fabricar cerámica de alúmina con arreglo al presente método, utilizando como material básico de partida un sulfato de aluminio de calidad comercial, reside en que per

281533



mite un fácil control del tamaño de partículas y su distribución en la mezcla de alúmina y magnesia. Al prensar y dar forma a la masa cruda compacta, las partículas de alúmina en cierran todavía un apreciable volumen de intersticios o huecos comprendidos en la masa. Como la densidad de la masa cruda compacta puede ser de sólo 35% de la densidad teórica del monocristal de alúmina, de ello se sigue que la masa compacta puede contener huecos hasta un 65% de su volumen. La cerámica de alúmina final se halla sustancialmente exenta de huecos y, por tanto, es preciso que ocurra una importante contracción de volumen en la cocción o sinterización final, al pasar de la masa compacta mecanizada y presinterizada a la cerámica de alúmina final. Por consiguiente, el grado de contracción dependerá del porcentaje de huecos en volumen de la masa cruda compacta, y éste a su vez depende del tamaño de partículas y su distribución en la mezcla de alúmina y magnesia. La magnitud exacta de la contracción no es en sí muy importante, pero lo que es muy importante es mantener constante la contracción, a fin de obtener un producto cerámico final dentro de unas determinadas tolerancias de dimensiones. Por fortuna, cuando se fabrica alúmina por ignición o calcinación de sulfato de aluminio, el tamaño de partículas y la distribución del tamaño de partículas dependen del grado de calor y duración del caldeo por encima de 1200°C, para convertir la gamma Al_2O_3 en alfa Al_2O_3 . Hemos descubierto que, utilizando un calor constante y una duración en tiempo constante, el tamaño de partículas y su distribución en la alúmina siguen siendo esencialmente constantes, independientemente del tamaño de los cristales del sulfato de aluminio originario. Después, utilizando una presión unifor



281533

me para moldear la masa cruda compacta, el porcentaje de contracción en la cocción final permanece igualmente constante. De ese modo se producen fácilmente cuerpos cerámicos dentro de unas determinadas tolerancias dimensionales.

5 Los artículos preparados con arreglo al método de la invención que han sido presentados y específicamente descritos en lo que antecede, se dan a título ilustrativo. A las personas versadas en la materia se les ocurrirán diversas modificaciones del método, las cuales se considerarán abarcadas por las reivindicaciones que siguen, en cuanto caigan dentro del espíritu y ámbito auténticos del invento.

10

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el 26 de Diciembre de 1961, bajo el núm. 162.229, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un método para producir una cerámica de alúmina, que comprende mezclar sulfato de aluminio y una sal de magnesio que puede descomponerse por el calor para producir óxido de magnesio, estando presente dicha sal de magnesio en una proporción que da una cantidad pequeña, pero efectiva, de magnesia de hasta 0,5% en peso con relación a la alúmina, calcinar dicha mezcla por calentamiento para formar una masa fundida y aumentar el calor para expulsar componentes volátiles y producir gamma Al_2O_3 con MgO mez-

25

281533



clado, continuar el calentamiento hasta una temperatura predeter-
minada por encima de 1100°C pero por debajo de 1700°C, durante
una longitud de tiempo predeterminada para obtener alfa Al_2O_3 con
MgO mezclado en un tamaño de partículas y distribución de tamaños
5 de partículas predeterminados, comprimir la mezcla para formar
una pieza compacta que tiene una densidad en crudo no menor de 35%
de la densidad teórica de un monocristal de alúmina pura, precal-
cinar la pieza compacta al aire a una temperatura entre 800 y
1200°C y, finalmente, calcinar la pieza compacta precalcificada a
10 una temperatura de 1700 a 1950°C, en un ambiente escogido del grupo
consistente en hidrógeno y vacío durante un periodo de tiempo sufi-
ciente para producir una cerámica de alúmina sustancialmente exen-
ta de poros.

2.- Un método para producir una cerámica de alúmina que com-
15 prende mezclar sulfato de aluminio y sulfato de magnesio en una
cantidad que proporciona un contenido pequeño pero eficaz de magne-
sia de hasta 0,5% en peso con relación a la alúmina, calcinar di-
cha mezcla calentando para formar una masa fundida y aumentando el
calor para expulsar agua y trióxido de azufre y producir gamma
20 Al_2O_3 con MgO mezclado, continuar el calentamiento a una temperatu-
ra predeterminada por encima de 1100°C pero por debajo de 1700°C
durante un periodo predeterminado para obtener alfa Al_2O_3 con MgO
mezclado en un tamaño de partículas y distribución de tamaño de
partículas predeterminados, comprimir la mezcla para formar una ma-
25 sa compacta, con una densidad en crudo no menor de 35% de la densi-
dad teórica de un monocristal de alúmina pura, precalcificar la pie-
za compacta en aire a una temperatura entre 800 y 1200°C y, final-
mente, calcinar la pieza compacta precalcificada a una temperatura
de 1700 a 1950°C en un ambiente del grupo consistente en hidrógeno
30 y vacío durante un periodo de tiempo suficiente para producir una



281533

cerámica de alúmina sustancialmente exenta de poros.

3.- Un método para producir una cerámica de alúmina, que comprende mezclar sulfato de aluminio de calidad comercial y sulfato de magnesio en una proporción que dé una cantidad pequeña pero eficaz de magnesia de hasta 0,5% en peso con relación a la alúmina, calcinar dicha mezcla por calentamiento para formar una fusión y aumentar el calor para expulsar agua y trióxido de azufre y producir gamma Al_2O_3 con MgO mezclado, continuar el calentamiento hasta una temperatura predeterminada en la gama de 1200 a 1300°C durante un periodo de tiempo predeterminado a fin de obtener alfa Al_2O_3 con MgO mezclado, en un tamaño de partículas y distribución de tamaño de partículas predeterminados, comprimir la mezcla para formar una masa compacta que tiene una densidad en crudo no menor del 35% de la densidad teórica de un monocristal de alúmina pura, precalcinar la pieza compacta en aire a una temperatura entre 800 y 1200°C y, finalmente, calcinar la pieza compacta precalcificada a una temperatura de 1700 a 1950°C en un ambiente del grupo consistente en hidrógeno y vacío durante un periodo de tiempo suficiente para producir una cerámica de alúmina sustancialmente exenta de poros.

4.- Un método para producir alfa alúmina en polvo en un tamaño de partículas y distribución del tamaño de partículas controlados con menos de 1% en peso de magnesia uniformemente distribuida por toda su masa, que comprende mezclar cristales de sulfato de aluminio y sulfato de magnesio en la proporción deseada, calcinar dicha mezcla por calentamiento para formar una fusión y aumentar el calor hasta la gama de temperatura de 950°C a 1100°C, con el fin de expulsar agua y trióxido de azufre y producir gamma Al_2O_3 con MgO mezclado, y continuar el ca

281533



lentamiento hasta una temperatura predeterminada en la gama de 1200 a 1300°C durante un periodo de tiempo predeterminado para obtener alfa Al_2O_3 con MgO mezclado en un tamaño de partículas y distribución de tamaño de partículas predeterminados.

5 5a.- Un método para producir una cerámica de alúmina. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 ENE. 1963

P. A.
Alberto de Elzaburu