



318496

318496

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE CORNING GLASS WORKS, DE NACIONALIDAD NORTEA-
MERICANA, RESIDENTE EN CORNING, NEW YORK, U.S.A.,

s o b r e

"METODO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS CERAMICOS SEMICRIS-
TALINOS".

318496

- 2 -



1965

Esta invención se refiere a la fabricación de artículos de material cerámico-cristalino del sistema $BaO-SiO_2$.

- El empleo de los materiales cerámicos-cristalinos, o cerámicos semicristalinos como corrientemente se designan,
- 5.- fué el resultado del descubrimiento de Stookey, descrito en la patente de EE.UU. nº 2.920.971, merced al cual estos útiles materiales cerámicos pueden ser fabricados partiendo de determinadas composiciones de vidrio. En pocas palabras, la fabricación de materiales cerámico-cristalinos, comprende
- 10.- unas hornadas compuestas de vidrio, en la cual se encuentra incorporado un agente capaz de provocar la cristalización, la fusión de esta hornada, su enfriamiento, y vertiendo esta mezcla fundida de forma a producir un cuerpo de la configuración deseada, y luego, tratanto esta pieza térmicamente según
- 15.- un determinado proceso de tiempo y temperatura, que depende de la composición del vidrio de formación así como de las propiedades físicas que se desean para el artículo en cuestión. El tratamiento térmico del cuerpo cristalino, lo transforma en un cuerpo compuesto de cristales finamente granulados, orientados al azar, y fundamentalmente, uniformemente dispersos en
- 20.- una matriz vítrea, constituyendo estos cristales la proporción más importante del cuerpo. En la fabricación normal del material cerámico-cristalino, la nucleación catalítica induce a las fases cristalinas a su nucleación y su formación "in situ",
- 25.- siendo la estructura predominantemente cristalina del artículo el fundamento de sus propiedades físicas, frecuentemente muy distintas de las de los vidrios de que se parte en el proceso. Es decir, que estas propiedades físicas son, principalmente, las de los cristales internos. Es de una gran importancia
- 30.- práctica, el hecho de que, formándose la cristalización "in situ



en el vidrio, la fabricación de piezas fundamentalmente homogéneas, de cristales finos exentos de huecos o vacíos, y no porosos, es por ello posible. También, como el cuerpo cerámico-cristalino se forma partiendo de un cuerpo vítreo,

5.- los artículos con él fabricados pueden trabajarse siguiendo los métodos corrientes que se utilizan para formar los artículos de vidrio, es decir, el soplado, la fundición, el estirado, prensado, laminado e hilado. Las aplicaciones comerciales de estos productos cerámicos-cristalinos, tienen

10.- su aplicación en las vajillas de mesa y porcelana de cocina, así como para resistencias y capacidades eléctricas, y para proa en los proyectiles.

Diferentes tipos de núcleos inertes se han precipitado en los vidrios. Entre estos, se encuentran (1) partículas

15.- lasmetálicas, por ejemplo, cobre, plata y oro; cristales de fluoruros ú óxidos, por ejemplo ZrO_2 , CaF_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 y SnO_2 ; y núcleos bajo la forma de pequeñas gotitas líquidas que se cree que cristalizan bajo la acción del calor.

Como ha podido observarse, las propiedades físicas

20.- y químicas de estos cuerpos cerámico-cristalinos, dependen muy directamente de la identidad de los cristales formados dentro del vidrio base. Y, de ello se sigue también, que el uso para el que se proyecta un artículo de material cerámico-cristalino, depende de la constitución de los cristales internos.

25.- Se ha comprobado que un material cerámico-cristalino de gran resistencia estable a elevadas temperaturas, presenta una relativamente buena resistencia a los impactos térmicos, posee unas buenas condiciones eléctricas de aislamiento, y presenta un buen poder de transmisión a las radiaciones visibles, por

30.- lo que, para elevadas temperaturas puede tener muchas aplica-

318496-4 -



- ciones comerciales. Desde luego, la pieza deberá presentar una excelente durabilidad química, y el vidrio primitivo no deberá presentar una fuerte tendencia a cristalizar, al enfriar la masa fundida o durante su moldeo posterior. Todavía
- 5.- una muy útil propiedad, deberá ser la facilidad de presentar una caparque presente un muy bajo coeficiente de dilatación vítreo, que como consecuencia, aumentará su resistencia mecánica. Tales artículos resultarán adecuados para formar ventanas para micro-ondas, aisladores eléctricos, productos
- 10.- tipo porcelana de elevada resistencia y tubos envolventes de lámparas para altas temperaturas.

- Así pues, el objetivo fundamental de esta invención es el de fabricar cuerpos cerámico-cristalinos, que presenten una elevada resistencia intrínseca, buena estabilidad, buenas
- 15.- propiedades de aislamiento eléctrico, muy buen poder de transmisión para las radiaciones visibles aún a elevadas temperaturas, y que presenten la cualidad de un reducido coeficiente de dilatación.

- Otros aspectos se irán poniendo de manifiesto a lo
- 20.- largo de la presente descripción y en el dibujo del apéndice, en el cual se detalla una curva de tiempo-temperatura para el tratamiento térmico de una pieza siguiendo las normas de esta invención.

- He descubierto que ciertos vidrios binarios BaO-SiO₂,
- 25.- no solamente pueden nuclear y cristalizar "in situ" sin canalizador, sino que aparentemente así lo hacen sin recurrir a los procesos preliminares de una formación de emulsión líquida. Es decir, he descubierto que ciertos vidrios, de composición del sistema BaO-SiO₂, por ejemplo, 20-70% en peso de BaO, y
- 30.- de 30-80% en peso de SiO₂, calculados como óxidos base de la



mezcla a fundir, cuando se someten a un controlado tratamiento térmico pueden convertirse en cuerpos cerámicos semicristalinos que presenten las deseadas propiedades físicas y químicas que hemos detallado más arriba. Las mezclas más adecuadas se sitúan

5.- generalmente dentro del subsistema $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ - $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, (Aproximadamente entre el 30 y el 40-- de peso molecular en tanto por ciento de BaO). Se ha observado que hay cinco fases cristalinas dentro del subsistema trisilicato dibario-disilicato bario. Estas son: $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $5\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$, $3\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ y las

10.- formas en alta y baja temperatura de $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$. El más reciente trabajo publicado sobre la fase de este sistema, ha sido el de Roth y Levin en el Journal of Research of the National Bureau of Standards, 62, 193, 200, 1959. (Revistas de Investigaciones de Instituto Nacional de Normalización). Las fases

15.- binarias obtenidas en la cristalización de los actuales vidrios, fueron comparadas con aquellas observadas durante los estudios sobre temples de Roth y Levin utilizando el análisis por difracción de rayos X.

En su aspecto más amplio, mi invención comprende una

20.- mezcla a fundir de vidrio, conteniendo aproximadamente, del 20-70% en peso de BaO , y del 30-80% en peso de SiO_2 , enfriando esta mezcla y formando la forma del vidrio, y exponiendo después esta forma a temperaturas entre 700 - 1300°C , durante el tiempo necesario para que se produzca la deseada cristali-

25.- zación.

En los siguientes ejemplos, los materiales que forman la composición, se mezclaron en seco y se fundieron dos libras en crisoles abiertos de platino durante, aproximadamente seis horas a 1600°C , en hornos eléctricos. Se estuvo removiendo la

30.- mezcla durante hora y media para obtener la máxima homogeneidad

318496-6-



seguido de una purificación "in situ" durante media hora, y luego se vertió sobre la placa fría de acero para formar discos, de aproximadamente 6 pulgadas de diámetro por 1/4 de pulgada de espesor. Estos discos vítreos enfriados, se colocaron en una estufa de recocido de 600-650°C durante una hora y luego se dejaron enfriar lentamente a la temperatura ambiente. Los discos vítreos, o las tiras que se obtuvieron de ellos, pasaron después a un horno y se sometieron a un tratamiento térmico de acuerdo con los diversos ciclos de tiempo-temperatura, detallados en la Tabla II expuesta a continuación, para transformar el vidrio en compuesto cerámico-cristalino. Finalmente, las formas cristalizadas se dejaron enfriar a la temperatura ambiente.

Aunque no se realizó una nucleación catalítica como tal en estas composiciones, el mecanismo de la cristalización incidente es análogo al que se verifica durante la producción de los compuestos cerámico-cristalinos corrientes. Es decir, como el vidrio se calienta por encima de su punto de recocido, se forma primeramente el núcleo el cual proporciona una base para la formación de los cristales. Es de sobra conocido el hecho, de que la cristalización de un vidrio durante el tratamiento térmico continúa más rápidamente, según la temperatura se acerca a la fase líquida del cristal. Sin embargo, aunque los cristales poseen un punto de fusión superior al de reblandecimiento del vidrio en la fase inicial de la cristalización, la proporción de cristales con respecto a la matriz vítrea es muy pequeña, y el artículo no puede conservar su forma, si no se eleva la temperatura muy rápidamente más allá de su punto de reblandecimiento.

De aquí que la proporción del aumento de temperatura,

3184967 -



debe estar de acuerdo con la de cristalización. Por otra parte, la deformación que resulta de una disminución de la viscosidad, puede hacer que el producto final resulte de poca utilidad.

- 5.- Con objeto de tener la seguridad de obtener un cuerpo que resulte intensamente cristalizado, y poco deformado, si es que llega a deformarse, durante el tratamiento térmico, yo prefiero elevar la temperatura aproximadamente $1^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, mientras se calienta el cuerpo por encima del punto de reblandecimiento. Una más rápida proporción, por ejemplo, $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ y aún más elevada, han sido utilizadas satisfactoriamente, particularmente cuando el vidrio ha sido soportado en estos medios auxiliares de formación o si se mantiene durante cierto tiempo a una temperatura próxima al enfriamiento final de la cristalización, para provocar la nucleación extensiva y la formación de cristales. En otras palabras, en ningún caso la formación del cristal debe ser tal que forme una estructura soportante dentro del vidrio, evitando la deformación del cuerpo.
- 10.- La proporción a la cual el cuerpo vítreo puede ser calentado desde la temperatura ambiente hasta el principio de la cristalización, depende en principio de la resistencia térmica del vidrio y del tamaño y forma de la pieza. En los ejemplos siguientes, los vidrios fueron calentados en una proporción de aproximadamente $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, hasta casi los 700°C , para tener la seguridad de evitar la rotura. Sin embargo, pequeñas piezas de estos vidrios se introdujeron directamente en hornos que estaban a 900°C y no hubo roturas. Debe, sin embargo, tenerse en cuenta que en estos casos, estas piezas se deformaron considerablemente durante la cristalización.
- 15.- La proporción a la cual el cuerpo cerámico-cristalino
- 20.-
- 25.-
- 30.-

318496⁸ -



- puede enfriarse después del tratamiento térmico, viene también basado en la resistencia térmica del material y en el tamaño y forma de la pieza. Estos materiales semicristalinos presentan un coeficiente de dilatación térmica (0-300°C),
- 5.- que se centra alrededor de $100-130 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$. En los ejemplos siguientes, se interrumpió el calor del horno eléctrico y se dejó que esto se enfriase a la temperatura ambiente a su marcha normal (un promedio de aproximadamente $3^\circ\text{C}/\text{minuto}$). Puede utilizarse mucha mayor rapidez de enfriamiento, sin que
- 10.- se presenten roturas, y puede sacarse directamente pequeñas piezas del horno después del tratamiento térmico, y dejar que se enfrien en el aire.

- Es posible una posterior modificación para preparar el cuerpo vítreo para el tratamiento térmico. Así, puede realizarse el tratamiento térmico siguiendo inmediatamente a la
- 15.- formación del vidrio mientras está mas bien caliente, que enfriando el artículo de vidrio a la temperatura ambiente y volviendo a calentarlo para provocar la cristalización. Es decir, la forma vítrea puede ser enfriada sencillamente hasta
- 20.- justo por bajo del punto de transformación, es decir, la temperatura a la cual el líquido fundido se considera que se ha convertido en vidrio sólido, estando esta temperatura cerca del punto de recocido del vidrio, y entonces, someterlo al proceso del tratamiento térmico, Esta práctica, según se puede
- 25.- observar fácilmente, supone una más eficiente y económica utilización del calor, aunque presenta la desventaja de tener que utilizar una inspección ocular del vidrio, para comprobar faltas e imperfecciones,

- El tratamiento térmico preferido, supone un proceso
- 30.- de dos etapas. Es decir, aunque se puede obtener un buen

318496⁹ -



1965

- artículo cristalizado, elevando simplemente la temperatura del artículo, entre aproximadamente 700-1300°C, y manteniendo ésta durante un período de tiempo suficiente para conseguir la deseada cristalización, he encontrado que la deformación
- 5.- del cuerpo viene reducida, cuando se mantiene un relativamente corto período de tiempo en el extremo final de la cristalización o cuando la temperatura se va elevando muy lentamente en el extremo final de esta escala. Este tiempo de permanencia produce un notable aumento de la iniciación de la cristalización,
- 10.- por lo que se forma una estructura firme soporte para mantener la forma del cuerpo cuando se eleva la temperatura para acelerar la posterior cristalización. Así, es frecuente mantener los artículos de vidrio, durante cerca de una hora o más, entre los 700-800°C antes de llevarlos a una temperatura mayor.
- 15.-

- La velocidad de cristalización se ajusta a una relación tiempo-temperatura. Es decir, se necesita un muy largo período de tiempo, 24 horas, y aún quizá más para obtener la deseada cristalización completa a los 700°C, en tanto, que a
- 20.- los 1300°C, la cristalización puede obtenerse a una hora o menos. Sin embargo, como hemos dicho más arriba, para garantizar la fabricación de artículos que no sufran deformaciones importantes, el aumento de temperatura debe equilibrar el decrecimiento de la viscosidad del cuerpo. Es desde luego posible
- 25.- realizar tiempos más largos de tratamiento, pero corrientemente, no resulta práctico.

- Resumiendo las etapas del proceso de mi invención en los términos más sencillos, el método para fabricar materiales cerámico-cristalinos del sistema BaO-SiO₂, comprende:
- 30.- (1) fusión de una mezcla de vidrios; (2) enfriamiento de la

318496^{- 10 -}



mezcla por lo menos por debajo del punto de transformación del artículo de vidrio formado; (3) tratamiento térmico del artículo de vidrio por encima, aproximadamente, de los 700°C, pero no a más de 1300°C, durante el tiempo suficiente para

5.- alcanzar la deseada cristalización.

Las cantidades de BaO y de SiO₂ indicadas anteriormente, parece ser que son fundamentales en este invento. Las composiciones que contienen más del 70% en peso de BaO resultan difíciles de templar, aún utilizando la técnica del

10.- templado, es decir, el vidrio se desvitrifica bajo el enfriamiento, y resulta de una estructura cristalina grosera. Cuando hay menos del 20% en peso de BaO, la cristalización bajo el tratamiento térmico no es suficiente para evitar la deformación del cuerpo.

15.- Determinados óxidos metálicos pueden encontrarse presentes, con tal de que su cantidad total, no exceda del 20% en peso de la mezcla, e individualmente, no sobrepasen las proporciones que indicaremos a continuación. Cuando se agrega a la mezcla, más de un 20% en peso de estos óxidos,

20.- las deseadas propiedades básicas del producto BaO-SiO₂ vienen disminuídas, quizá por la incorporación de estos en las estructuras cristalinas del BaO-SiO₂, o por el cambio en composición del vidrio residual que queda después del tratamiento térmico.

25.- He descubierto que la edición de SrO a la mezcla es particularmente ventajosa para mejorar la estabilidad térmica del cuerpo, es decir, la máxima temperatura a la cual puede utilizarse el cuerpo sin rotura. Así pues, estos artículos han resistido temperaturas de 1320-1350°C, durante largos pe-

30.- ríodos de tiempo. Estas adiciones, pueden serlo en cantidades



de hasta el 20% en peso de la mezcla, y además ayudan a mantener la calidad de transparencia translúcida del cuerpo a las más elevadas temperaturas. En algunas composiciones, los cuerpos cerámico-cristalinos tienden a crear una mayor

5.- capacidad al mantenerse a elevadas temperaturas durante largos períodos.

Los óxidos metálicos alcalinos Na_2O , K_2O , Rb_2O y Cs_2O pueden ventajosamente encontrarse presentes en una cantidad total, de aproximadamente el 10% en peso. Esto

10.- contribuye a mejorar la calidad del vidrio y ayuda a contener la fase de separación de mezclas con alto contenido de siliceo, al enfriarse. El Li_2O parece que causa la desvitrificación de la mezcla en el enfriamiento, y por ello, es preferible que no exista en la mezcla.

15.- Entre otros óxidos metálicos, que pueden presentarse en la mezcla, se encuentran el PbO , CdO , La_2O_3 , ThO_2 , CoO_2 y WO_3 . Estos óxidos modifican las propiedades de los materiales cerámicos-cristalinos en varios aspectos, siendo especialmente digno de destacar el PbO , que suministra cualidades

20.- fluorescentes a los cristales.

Todavía pueden agregarse algunos otros óxidos metálicos, pero solamente en cantidades aproximadamente, de hasta el 5%, como son el CaO , ZnO , B_2O_3 , Ta_2O_5 y V_2O_5 . Finalmente pueden existir el MnO , FeO , Al_2O_3 , CoO_2 y NiO , pero solamente

25.- en cantidades que solamente totalicen hasta el 3% en peso.

En la Tabla I se exponen ejemplos de vidrios que presentan composiciones que se encuentran dentro de los límites marcados en las indicaciones de esta invención, calculados para sus respectivas mezclas, en tanto por ciento en peso

30.- del óxido base, aparte de las pequeñas impurezas que pueden



contener los materiales que integran la mezcla. Debe notarse que las mezclas pueden estar compuestas por cualquier clase de materiales, bien óxidos u otros compuestos, los cuales al fundirse juntos homogéneamente, se convierten en las deseadas composiciones de óxidos, y en las deseadas proporciones.

5.- La tabla II expone el proceso del tratamiento térmico y la fase cristal (s) presente en cada cuerpo, determinada por análisis de difracción a los Rayos X, así como algunas medidas del módulo de rotura (psi), el coeficiente de dilatación térmica $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.) y la densidad (g/cc), realizadas en los cuerpos. Estas últimas determinaciones fueron realizadas de acuerdo con los procedimientos normales, realizándose al análisis del módulo de rotura sobre muestras desgastadas.

10.- Aunque la estructura del cristal y sus propiedades físicas, no se determinaron en cada composición a estudiar, cada uno de los ejemplares expuestos, representa una mezcla que fué fundida y tratada térmicamente, de acuerdo con el método de esta invención. Cada uno de estos cuerpos resultaron transparentes-translúcidos en apariencia, después

15.- del tratamiento térmico.

20.-

T A B L A I

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
BaO	63	61.5	60.5	59.3	56	50	30
SiO ₂	37	38.5	39.5	40.7	44	50	70
25.-							
	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
BaO	50	40	50	50	50	50	50
SiO ₂	40	40	40	45	45	49	40
SrO	10	20	--	--	--	--	--
30.-							
CdO	--	--	10	--	--	--	--

318496

- 13 -



T A B L A I (Continuación)

	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	
5.- K ₂ O	--	--	--	5	--	--	10	
Cs ₂ O	--	--	--	--	5	--	--	
Al ₂ O ₃	--	--	--	--	--	1	--	
	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	
B ₂ O	50	50	50	50	50	50	50	
SiO ₂	45	45	45	45	45	45	45	
10.- Na ₂ O	5	--	--	--	--	--	--	
Rb ₂ O	--	5	--	--	--	--	--	
CaO	--	--	5	--	--	--	--	
PbO	--	--	--	5	--	--	--	
La ₂ O ₃	--	--	--	--	5	--	--	
15.- ThO ₂	--	--	--	--	--	5	--	
CeO ₂	--	--	--	--	--	--	5	
	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>
BaO	60	50	50	60	60	50	50	55
20.- SiO ₂	35	45	45	35	35	45	40	42.5
B ₂ O ₃	5	--	--	--	--	--	--	--
CdO	--	5	--	--	--	--	--	--
Ta ₂ O ₅	--	--	5	--	--	--	--	--
Cs ₂ O	--	--	--	5	--	--	--	--
25.- ZnO	--	--	--	--	5	--	--	--
V ₂ O ₅	--	--	--	--	--	5	--	--
WO ₃	--	--	--	--	--	--	10	--
SrO	--	--	--	--	--	--	--	2.5

30.-

T A B L A II

318496

- 14 -



<u>Ejemplo número</u>	<u>Tratamiento térmico</u>	<u>Fases cristalizadas</u>	<u>Dilatación</u>	<u>Carga de ruptura</u>	<u>Densidad</u>
	1 700°-850°C 60°C/hr 850°C-1 hr	2Ba0.3SiO ₂	110		3.960
5.-	2 700°-850°C 60°C/hr 850°C.-1 hr	2Ba0.3SiO ₂	115		3.903
	3 700°-850°C 60°C/hr 850°C-1 hr	3Ba0.5SiO ₂	117.4	23,000	3.823
10.-	4 700°-850°C 60°C/hr 850°C - 1hr	3Ba0.5SiO ₂	121.7		3.794
	5 700°-850°C 60°C/hr 850°C-1hr	Low Ba0.2SiO ₂	126.3		3.683
15.-	6 700°-2 hrs 700°-1000°C 5°C/min 1000°C-6hrs		134.1		3.479
	7 700°C-2hrs 700°-1000°C 5°C/min 1000°C-6hrs				
	8 700°C-2hrs 700°-850°C 5°C/min 850°C-4hrs		102.0		3.780
20.-	9 700°C-2 hrs 700°-850°C 5°C/min 850°C- 4 hrs				
	10 700°C- 2 hrs 700°-850°C 5°C/min 850°C - 4 hrs				
25.-	11 700°C - 2 hrs 700°C - 860°C 5°C/min 860°C - 6 hrs		122.4		4.050
	12 700°C - 2 hrs 700°-1100°C 5°C/min 1100°C-6 hrs		124.9		3.656
30.-					

30.-	24	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-850°C 850°C - 6 hrs		
	23	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-850°C 850°C - 6 hrs		
25.-	22	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-850°C 850°C - 6 hrs		
	21	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-850°C 850°C - 6 hrs		
20.-	20	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-850°C 850°C - 6 hrs		
	19	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-850°C 850°C - 6 hrs	134.4	3.722
15.-	18	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-850°C 850°C - 6 hrs	131.8	3.715
	17	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-1010°C 1010°C - 4 hrs		
10.-	16	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-850°C 850°C - 6 hrs		
	15	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-860°C 860°C - 6 hrs		
5.-	14	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-850°C 850°C - 4 hrs		
	13	700°C - 2 hrs 5°C/min 700°C-1010°C 1010°C - 4 hrs	132.6	3.519





	25	700°C - 2 hrs 700°-850°C 5°C/min 850°C - 6 hrs				
	26	700°C - 2 hrs 700°-850°C 5°C/min 850°C - 6 hrs				
5.-						
	27	700°C - 2 hrs 700°C-850°C 5°C/min 850°C - 6 hrs				
	28	600°-860°C 60°C/hr 860°C - 6 hrs				
10.-						
	29	700°-1250°C 60°C/hr 1250°C -10hrs	3Ba0.5SiO ₂	115	20,000	3.90

T A B L A III

15.- Esta tabla dá las propiedades físicas de la composición preferente que corresponde al ejemplo 29.

	Naturaleza de la fase cristalina principal	3 Ba0.5SiO ₂
	Coefficiente de dilatación térmica	120x10 ⁻⁷ /°C
	Densidad	3,75 g/cm ³
20.-	Porosidad y permeabilidad	0,00
	Módulo de ruptura	1540 Kgs/cm ²
	Módulo de ruptura (con revestimiento de dilatación térmica 62)	4200 Kgs/cm ²
	Propiedades eléctricas (25°C)	
25.-	Constante dieléctrica (10 ⁶ C).....	7,5
	Tangente de pérdida (10 ⁶ C).....	4 x 10 ⁻⁴
	Resistividad (corriente continua).....	10 ¹⁶ ohmios-cm

30.- Puede observarse que este material posee muy buenas cualidades eléctricas de aislamiento, lo que unido a su relativamente reducido coeficiente de dilatación, resulta especial-



mente apto para recubrimiento de metales. También, su elevada resistencia mecánica unida a la elevada resistencia que puede desarrollarse a través de la capa con su reducida dilatación vítrea, le hace muy adecuado para productos tipo porcelana.

- 5.- Los ensayos de laboratorio han demostrado que el rendimiento de los artículos cerámico-cristalinos, depende de la facilidad con que los componentes de la mezcla se adaptan a la formación de las fases cristalinas. Sin embargo, se ha determinado que este contenido en cristal, es mayor que el 50% en peso, es corriente un exceso de hasta el 75%. Los mismos cristales son relativamente uniformes en tamaño, especialmente todos aquellos que presentan un diámetro inferior a 30 micras.

- El dibujo que se adjunta, representa una curva de tiempo-temperatura, para el tratamiento térmico del proceso de mi invención, es decir, el ejemplo 29. Así, una mezcla de dos libras, compuestas de arena, carbonato de bario y carbonato de estroncio en las proporciones que determina el análisis de óxido expuesto en la Tabla I, fué mezclado en seco y fundida en un crisol abierto de platino, durante seis horas, a 1600°C.
- 15.- La mezcla fué vertida sobre una plancha fría de acero para formar un disco de aproximadamente 1,524 m. de diámetro y 0,063 m. de espesor, y este disco fué recocido y enfriado lentamente a la temperatura ambiente. Entonces se colocó la pasta en un horno eléctrica y se elevó la temperatura en la proporción de 5°C/minuto, hasta 700°C. Después se elevó la temperatura, a razón de 60°C/hora, hasta 1250°C manteniéndola durante 10 horas, entonces se interrumpió el calor del horno, dejando que se enfriara a la temperatura ambiente a su marcha normal aproximadamente 3°C/minuto con los discos en su interior.

30.-

N O T A

318496-18 -

14



En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

- 1ª.- Método para la fabricación de cuerpos cerámicos semi-cristalinos, caracterizado porque comprende las fases de
- 5.- fusión de una composición vítrea constituida esencialmente, en peso de óxidos, por alrededor del 20 al 70 por ciento de BaO y por 30-80 por ciento de SiO₂, correspondiendo la suma de dichos BaO y SiO₂ al menos al 80 por ciento de la indicada composición, y por el 20 por ciento restante de al menos un
- 10.- óxido metálico en proporción no mayor a la máxima indicada, elegido entre los del grupo constituido por del 0 al 20 por ciento de SrO; 0-10 por ciento en total de Na₂O, K₂O, Rb₂O y Cs₂O; 0-10 por ciento en total de PbO, CdO, La₂O₃, ThO₂, CeO₂, WO₃, y del 0-5 por ciento en total CaO, ZnO, B₂O₃, Ta₂O₅ y V₂O₅ y del 0-3 por ciento en total de MnO, FeO, Al₂O₃, CoO y NiO, enfriando simultáneamente las mezclas por bajo del punto de formación de dicha mezcla y solidificación del artículo formado con la indicada composición.
- 2ª.- Método para la fabricación de cuerpos cerámicos
- 20.- semi-cristalinos, según la reivindicación primera, caracterizado porque la segunda fase de que consta consiste en el subsiguiente calentamiento de dicho artículo a una temperatura aproximadamente de 700 grados centígrados pero no superior a 1300 grados centígrados durante un período de tiempo suficiente
- 25.- para alcanzar la cristalización, enfriando antes dicho artículo hasta la temperatura de ambiente.
- 3ª.- Método para la fabricación de cuerpos cerámicos semi-cristalinos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque consiste en formar a partir de la indicada
- 30.- composición y mediante las fases anteriormente descritas



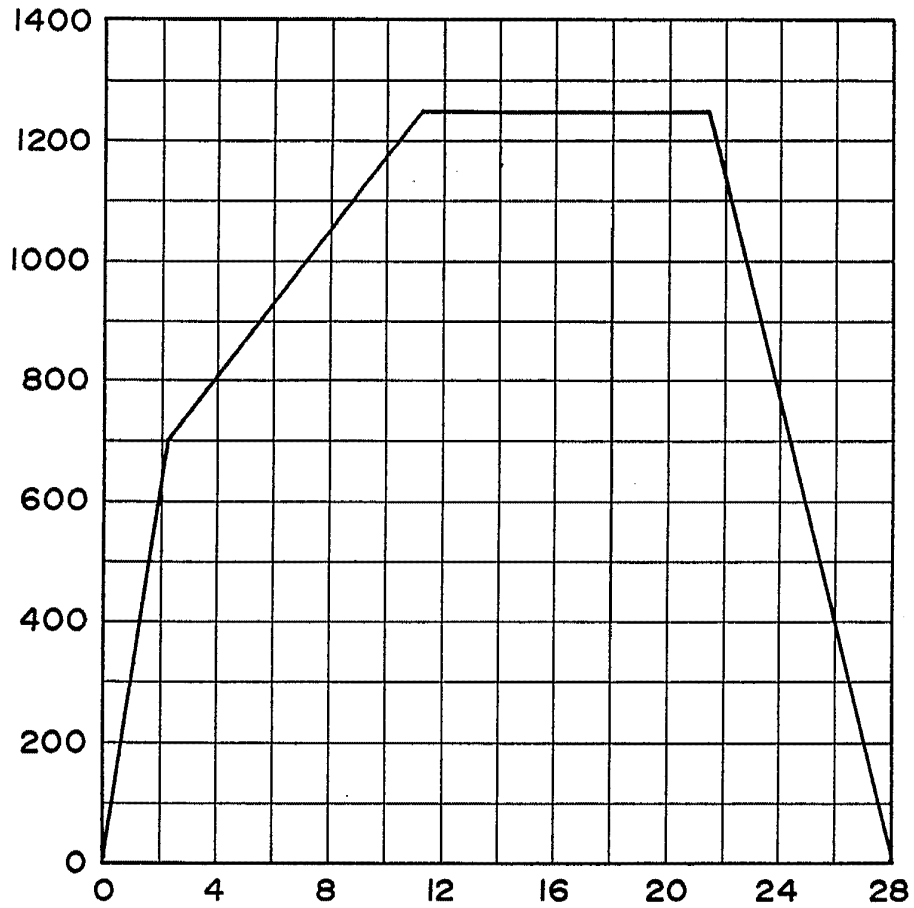
artículos que consisten esencialmente en cristales inorgánicos de grano fino dispersos en una matriz vítrea correspondiendo al menos al 50 por ciento en peso de dicho artículo que es cristalizado in situ a partir de un cuerpo vítreo formado por la repetida composición.

4ª.- Método para la fabricación de cuerpos cerámicos semi-cristalinos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque substancialmente todos los cristales de que se ha hecho mérito poseen un diámetro inferior a 30 micras.

5ª.- METODO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS CERAMICOS SEMI-CRISTALINOS.

Según se describe en la presente memoria que consta de diecinueve folios mecanografiados por una sola cara y dibujos.

Madrid, 14 de Octubre de 1965.



ESCALA VARIABLE
Madrid, de 14 OCT 1965 de 19.....