



25 113
No. 321.860

321860

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: GLAVERBEL

RESIDENCIA: 79, Avenue Louise, BRUXELLES 5,

BELGICA.-

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE
OBJETOS DE VIDRIO DESVITRIFICADO, EN
PARTICULAR BAJO FORMA DE BOLITAS, DE
ALTA RESISTENCIA MECANICA"

Prioridad: Patente luxemburguesa n.º 48.911 del 25-6-65



321860

1

La presente invención se refiere a un producto industrial bajo la forma de bolitas y de corpúsculos esféricos en vidrio desvitrificado de resistencia mecánica elevada.

5

Es bien conocido el fabricar bolitas y corpúsculos esféricos de vidrio. En un principio, se trataba sobre todo de efectos decorativos. Más tarde, se han manifestado diversos usos industriales y entre los principales se puede citar la señalización luminosa y los reflectores nocturnos, la alimentación de hornos para la producción de fibras, el "cracking" o destilación destructiva del petróleo.

10

Es igualmente cosa bien conocida, el fabricar vidrios desvitrificados. Si normalmente el desarrollo de cristales en el vidrio se considera como origen de defectos, se halló, sin embargo, que una cristalización regulada permitía la creación de una amplia variedad de productos que poseen propiedades insospechadas. Se han puesto ya a punto ciertas composiciones de vidrios desvitrificados que presentan un carácter específico con miras a un objeto preciso a alcanzar.

15

20

Un campo particularmente interesante es el de los vidrios desvitrificados que poseen una resistencia mecánica elevada. Las patentes existentes se refieren a vidrios que han de quedar insensibles a causas exteriores de perjuicio, como las que son inherentes a sus utilizaciones. Además, en las materias primas de composición entran compuestos diversos, algunos de los cuales resultan onerosos. Finalmente diremos que ciertos métodos de elaboración recurren a técnicas especiales tales como las de exposición a rayos ultravioleta o radiaciones de onda corta.

25

30

La presente invención presenta vidrios desvitrificados de resistencia mecánica elevada bajo la forma de bolitas y corpúsculos esféricos que pueden emplearse en el tratamiento de otras materias o materiales y que pueden producirse sirviéndose de constituyentes normales de una mezcla vitrificable económica: arena, alúmina o feldes-



321860

1 pato, dolomía y caliza.

Conforme al invento, la composición de las bolitas y cor-
púsculos esféricos en vidrio desvitrificado de resistencia mecánica
elevada comprende de 44 a 66% de SiO_2 , de 14 a 18% de Al_2O_3 , de 4 a
5 35% de CaO y de 5 a 15% de MgO , teniendo la relación $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ un valor
comprendido entre 3 y 3,5, teniendo la relación $\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}$ un valor
comprendido entre 1,5 y 4, teniendo el total $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} +$
 MgO un valor mínimo de 85%, y dándose los porcentajes en peso.

10 Todos estos cuerpos provienen de constituyentes normales
de una mezcla vitrificable económica: arena, alúmina o feldespato,
dolomía y caliza. El elemento de base, la sílice (SiO_2) es evidente-
mente el más importante en cantidad. La alúmina (Al_2O_3) desempeña
una misión importante: por una parte, como formadora de red, mejora
15 sensiblemente la resistencia del vidrio a la alteración y las propie-
dades mecánicas de este último; por otra parte, disminuye la fusibi-
lidad del vidrio. La cantidad a introducir debe ser, pues, cuidadosa-
mente dosificada. Los inventores han hallado que los mejores valores
de la proporción $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ son los comprendidos entre 3 y 3,5. El óxido
20 de calcio (CaO) y el óxido de magnesio (MgO) son modificadores de re-
des; influyen sobre la naturaleza de los cristales y, por ende, el
grado de resistencia mecánica del vidrio desvitrificado. Esta aumen-
ta con la proporción de óxido de magnesio presente. Pero por razones
de fusibilidad y de homogeneización del vidrio, conviene conservar
25 una proporción suficiente de óxido de calcio. Estudiando así las pro-
porciones precisas de mantener entre los formadores y los modifica-
res de redes, los inventores han descubierto igualmente que los mejo-
res valores de la relación $\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}$ son los comprendidos entre

30 1,5 y 4.

321860 17



1 Los cuatro cuerpos SiO_2 , Al_2O_3 , CaO y MgO dan la casi totalidad de la composición de las bolitas y corpúsculos esféricos en vidrio desvitrificado y la suma de sus proporciones respectivas debe tener en peso un valor mínimo de 85%.

5 La desvitrificación se produce en estos vidrios sílico-alumino-calco-magnésicos gracias al tratamiento térmico, el cual conduce en el estado líquido, a una separación de las fases en que las superficies límites actúan como catalizadores de cristalización.

10 Conforme al invento, la composición de las bolitas y corpúsculos esféricos en vidrio desvitrificado de resistencia mecánica elevada comprende un agente de nucleación.

La desvitrificación se produce gracias al tratamiento térmico, el cual precipita el agente por nucleación homogénea y le permite ulteriormente catalizar la cristalización.

15 Ventajosamente, el agente de nucleación es TiO_2 añadido en los porcentajes en peso de 4 a 15.

20 El óxido de titanio (TiO_2) desempeña normalmente la misión de formador de red y ayuda a la acción de los otros formadores, la sílice y la alúmina. Pero si su proporción es demasiado elevada, juega el papel de modificador de red y su acción se suma entonces a las del óxido de calcio y del óxido de magnesio. Es preciso un equilibrio entre todas estas acciones y los inventores han hallado que los mejores resultados se obtienen con los porcentajes en peso de 4 a 15.

25 De preferencia, el agente de nucleación es Cr_2O_3 añadido en el porcentaje en peso de 0,5 a 5.

30 El óxido de cromo (Cr_2O_3) desempeña o bien la misión de formador o bien la de modificador de red, según sea la naturaleza ácida o básica de la composición de vidrio donde se introduce. La primera función es la que se precisa y, a este respecto, es necesario, pues, no sólo que su proporción se determine bien, sino igualmente

321860



1 que las proporciones relativas de los constituyentes del vidrio sean
 compatibles con una naturaleza adecuada del medio. Los inventores
 han hallado que la cifra de 0,5 a 5 en porcentaje peso conviene muy
 bien a la obtención de una separación de fase abundante favorable a
 5 una buena cristalización homogénea.

Conforme al invento y a título de ejemplos, daremos en
 los cuadros que siguen la indicación de las composiciones que confie-
 ren a las bolitas y corpúsculos esféricos en vidrio desvitrificado
 una resistencia mecánica particularment~~e~~ elevada:

10

Composiciones sin agente de nucleación

<u>Constituyentes</u>	<u>Porcentajes en peso vidrio desvitrificado</u>			
	<u>nº 1</u>	<u>nº 2</u>	<u>nº 3</u>	<u>nº 4</u>
SiO ₂	54	54	62	62
Al ₂ O ₃	16	16	18	18
CaO	20	15	10	5
MgO	10	15	10	15
	100	100	100	100

15

Composiciones con TiO₂ como agente de nucleación

<u>Constituyentes</u>	<u>Porcentajes en peso vidrio desvitrificado</u>					
	<u>nº 5</u>	<u>nº 6</u>	<u>nº 7</u>	<u>nº 8</u>	<u>nº 9</u>	<u>nº 10</u>
SiO ₂	51,9	51,9	59,6	59,6	49,1	56,3
Al ₂ O ₃	15,4	15,4	17,3	17,3	14,5	16,4
CaO	19,2	14,4	9,6	4,8	18,2	9,1
MgO	9,6	14,4	9,6	14,4	9,1	9,1
TiO ₂	3,9	3,9	3,9	3,9	9,1	9,1
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

20

25

Composiciones con Cr₂O₃ como agente de nucleación

30

321860



1	<u>Constituyentes</u>	<u>Porcentajes en peso vidrio desvitrificado</u>	
		<u>nº 11</u>	<u>nº 12</u>
	SiO ₂	44,5	49,5
5	Al ₂ O ₃	14,8	14,8
	CaO	34,7	29,7
	MgO	5	5,0
	Cr ₂ O ₃	<u>1</u>	<u>1,0</u>
		100,0	100,0

10 Los corpúsculos esféricos y las bolitas tienen un diámetro que puede oscilar entre algunas decenas de micras y 7 a 8 mm.

Independientemente de las fases cristalinas de nucleador eventual, las fases cristalinas principales son las siguientes: Cristobalita α (SiO₂), Diópsido (CaO . MgO) . 2SiO₂, Anortita (CaO . Al₂O₃ . 2SiO₂), Galenita (2CaO . Al₂O₃ . SiO₂), Enstatita (MgO . SiO₂). La cristalización es abundante, homogénea, fina, no orientada y repartida en toda la masa; la proporción en cristales es elevada y en todos los casos superior a 50%.

20 Las propiedades de los corpúsculos esféricos y bolitas en vidrio desvitrificado son las siguientes:

- Resistencia a la flexión: superior a 30 Kg/mm²
- Resistencia al aplastamiento: del orden de 90 Kg para una bolita de sección de 1 mm² (diámetro aproximado: 0,564 mm)
- Coeficiente de dilatación térmica lineal: comprendido entre $4,1 \cdot 10^{-6}$ y $7,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
- Peso específico : comprendido entre 2,5 y 2,8 gr/cm³

25 El tratamiento de materias o materiales al que contribuyen es el resultante de su proyección sobre las superficies de dichas materias o materiales. A tal efecto, se introducen los mismos en chorros de aire comprimido y provocan un bombardeo intenso. A título de

30

321860



1 ilustración, se pueden citar acciones de limpieza como en moldes que
se hayan utilizado para la fabricación de neumáticos, de satinado,
pulimento superficial de los metales. Es evidente que el grado de su
resistencia mecánica debe ser apropiado a las funciones que hayan de
5 cumplir y a la naturaleza de las materias o materiales tratados. Es
evidente, asimismo, que no pueden servir indefinidamente y que es pre-
ciso prever su sustitución periódica. Por ello, su precio ha de ser
lo más bajo posible.

La presente invención se refiere también a un procedimiento
10 para la desvitrificación de corpúsculos esféricos y de bolitas en vi-
drio a fin de darles una resistencia mecánica elevada, según el cual
dichos corpúsculos esféricos y bolitas de vidrio son sometidos a un
tratamiento térmico.

La fabricación de los corpúsculos esféricos y bolitas de vi-
15 drio desvitrificado de resistencia mecánica elevada no utiliza sino
técnicas ya probadas. Consiste en dos etapas principales: la primera
etapa es la producción propiamente dicha de los corpúsculos esféricos
y bolitas de vidrio por un procedimiento cualquiera; la segunda etapa
es la desvitrificación por tratamiento térmico de dichos corpúsculos
20 esféricos y bolitas a fin de favorecer la eclosión en toda su masa de
cristales muy pequeños no orientados y fuertemente imbricados entre
sí los unos con los otros.

Este proceso de desvitrificación implica por su parte tres
fases. En la primera fase, los corpúsculos esféricos y bolitas de vi-
25 drio introducidos en un recinto adecuado son sometidos a un caldeo len-
to y regular hasta una temperatura que es ligeramente inferior al pun-
to de ablandamiento del vidrio; a continuación, se estabiliza este ca-
lentamiento y dichos corpúsculos esféricos y bolitas se mantienen a
la temperatura alcanzada en el recinto caliente. Según las composicio-
30 nes, el caldeo asegura una subida de la temperatura de 3°C a 10°C/minu

321860

17



1 to y la duración del mantenimiento varía de algunos minutos a unas
2 horas. Por esta acción, la cristalización queda provocada y, por en-
de, se provoca un principio de solidificación en toda la masa de los
vidrios tratados. Puede incluso suceder que no se manifieste necesa-
5 rio el mantenimiento; el caldeo lento y regular basta para producir
la cristalización, Como se cuida de no llegar al punto de ablandamiento
del vidrio, se elimina la posibilidad de una deformación de los cor-
púsculos esféricos y bolitas en el curso del tratamiento. En la se-
gunda fase, en primer lugar, se someten los corpúsculos esféricos y
10 bolitas de vidrio que han quedado en el recinto y que presentan un
principio de cristalización, a un nuevo caldeo regular y más lento
que el primero, basta una temperatura que es ligeramente inferior a
aquella para la cual es máxima la velocidad de crecimiento de los
cristales; después, se estabiliza el nuevo caldeo y dichos corpúscu-
15 los esféricos y bolitas se mantienen todavía a la nueva temperatura
alcanzada en el recinto caliente. Según las composiciones, el nuevo
calentamiento asegura una subida de temperatura de 3 a 5°C/minuto y
la duración del nuevo mantenimiento varía de algunos minutos a apro-
ximadamente 1 hora. Por esta acción, la cristalización queda termina-
20 da, así como la solificación final en toda la masa de los vidrios
tratados. Como quiera que se trabaja a una temperatura superior al
punto de ablandamiento del vidrio, puede temerse, por una parte, que
los corpúsculos esféricos y bolitas sufran una deformación, y por
otra parte que presenten una tendencia a la aglomeración. Por lo que
25 respecta a la deformación, se ha podido comprobar que no hay tal. Se
realiza una compensación automática entre la consolidación por des-
vitrificación y la disminución de viscosidad resultante del caldeo.
Respecto a la tendencia a la aglomeración, no es difícil evitarla
sirviéndose de una técnica cualquiera normalmente practicada, como,
30 a título de ejemplos, la puesta en suspensión de los corpúsculos es-

321860



1 féricos y bolitas en un polvo no humectable por el vidrio e infusi-
ble a las temperaturas en juego, tal como carbono, o en una corrien-
te gaseosa neutra. La tercera fase es únicamente de enfriamiento; en
5 primer lugar, se regula de modo que los corpúsculos esféricos y bo-
litas de vidrio desvitrificado a una temperatura acusadamente infe-
rior a la del punto de ablandamiento del vidrio; a continuación es
libre, al aire ambiente. El enfriamiento regulado asegura un descen-
so en temperatura de aproximadamente 20°C/minuto.

A título indicativo, aunque no limitativo, los siguientes
10 ejemplos ilustrarán el alcance de la invención.

EJEMPLO 1:

1ª etapa: Fabricación por un procedimiento cualquiera de
corpúsculos esféricos de vidrio cuya composición es en
porcentajes - peso SiO₂ : 54 - Al₂O₃ : 16 - CaO : 20 -
15 MgO: 10

Diámetro : 80 micras

Punto de ablandamiento : 800°C

Temperatura de velocidad máxima de crecimiento de los
cristales : 1245°C

20 2ª etapa: Desvitrificación de los corpúsculos esféricos
precedentes.

1ª fase : 1er caldeo

- Caldeo para una subida de temperatura de 10°C/minu-
to hasta una temperatura de 760°C

25 - Estabilización del caldeo a 760°C y mantenimiento de
los corpúsculos esféricos a esta temperatura durante
30 minutos

2ª fase : 2º caldeo

- Nuevo caldeo para una subida de temperatura de 5°C/
minuto hasta una temperatura de 1100°C

30

321860



1 -Estabilización del caldeo a 1100°C y mantenimiento de los corpúsculos esféricos a esta temperatura durante 1 hora

3ª fase : enfriamiento

5 - Descenso en temperatura de 20°C/minuto hasta una temperatura de 700°C

- Descenso libre en temperatura hasta la temperatura ambiente

EJEMPLO 2:

10 1ª etapa: Fabricación por un procedimiento cualquiera de bolitas en vidrio cuya composición es en porcentaje - peso : SiO₂ : 56,3 - Al₂O₃ : 16,4 - CaO : 9,1 - MgO : 9,1 - TiO₂ : 9,1

diámetro : 3mm

15 Punto de ablandamiento: 780°C

Temperatura de velocidad máxima de crecimiento de los cristales: 1225°C

2ª etapa: Desvitrificación de las bolitas precedentes

1ª fase : 1er caldeo

20 - Caldeo para una subida en temperatura de 10°C/minuto hasta una temperatura de 750°C

- Estabilización del caldeo a 750°C y mantenimiento de las bolitas a esta temperatura durante 2 horas

2ª fase : 2º caldeo

25 - Nuevo caldeo para una subida de temperatura de 5°C/minuto hasta una temperatura de 1050°C

- Estabilización del caldeo a 1050°C y mantenimiento de las bolitas a esta temperatura durante 1 hora

3ª fase : enfriamiento

30 - Descenso en temperatura de 20°C/minuto hasta una tem-

321860



1

peratura de 700°C

- Descenso libre en temperatura hasta la temperatura ambiente

EJEMPLO 3:

5

1ª etapa: Fabricación por un procedimiento cualquiera de bolitas de vidrio cuya composición es, en porcentaje-peso:
SiO₂ : 44,5 - Al₂O₃ : 14,8 - CaO : 34,7 - MgO : 5 - Cr₂O₃ : 1

Diámetro : 1,5 mm

10

Punto de ablandamiento : 810°C

Temperatura de velocidad máxima de crecimiento de los cristales : 1230°C

2ª etapa: Desvitrificación de las bolitas precedentes

1ª fase : 1er caldeo

15

- Caldeo para una subida en temperatura de 10°C/minuto hasta una temperatura de 760°C
- Estabilización del caldeo a esta temperatura de 760°C y mantenimiento de las bolitas a esta misma temperatura durante 10 minutos

20

2ª fase : 2º caldeo

- Nuevo caldeo para un aumento de temperatura de 5°C/minuto hasta una temperatura de 1050°C
- Estabilización del caldeo a esta temperatura de 1050°C y mantenimiento de las bolitas a esta misma temperatura durante 1 hora

25

3ª fase : enfriamiento

- Descenso en temperatura de 20°C/minuto hasta una temperatura de 700°C
- Descenso libre en temperatura hasta la temperatura ambiente

30



1 1. Procedimiento para la fabricación de objetos
de vidrio desvitrificado, en particular bajo forma de bolitas, de alta resitencia mecánica, caracterizado porque en una primera fase se somete a un caldeo lento y regular hasta una temperatura inferior al punto de ablandamiento del vidrio, seguido de un mantenimiento de cierta duración a la temperatura alcanzada; en una segunda fase, sufriendo los corpúsculos esféricos o bolitas así tratados otro caldeo regular, pero más rápido que el prededente hasta una temperatura inferior a la temperatura de velocidad máxima de crecimiento de los cristales, seguido de otro mantenimiento de cierta duración de esta última temperatura alcanzada y en una tercera fase los corpúsculos esféricos o bolitas de vidrio desvitrificado sufren un enfriamiento regulado hasta una temperatura inferior al punto de ablandamiento del vidrio seguido de un enfriamiento al aire libre cuyos objetos, en particular en forma de bolitas, de un vidrio compuesto de 44 a 66% de SiO₂, de 14 a 18% de Al₂O₃, de 4 a 35% de CaO, y de 5 a 15% de MgO, teniendo la relación $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ un valor comprendido entre 3, y 3,5 teniendo la relación $\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}$ un valor comprendido entre 1,5 y 4 teniendo el total SiO₂ + Al₂O₃ + CaO + MgO un valor mínimo de 85%, siendo los porcentajes indicados en peso.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho que a la composición se incorpora un agente de nucleación.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el agente de nucleación es TiO₂ añadido en los porcentajes en peso de 4 a 15.

30 4. Procedimiento según la reivindicación 2, carac-

321860

25 AGO



1 terizado por el hecho de que el agente de nucleación es -
Cr₂O₃ añadido en los porcentajes en peso de 0,5 a 5.

5 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el caldeo en la primera fase de una subida de temperatura de 3 a 10°C/minuto.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el mantenimiento a la temperatura alcanzada por el caldeo en la primera fase dura de algunos minutos a unas dos horas.

10 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el caldeo en la segunda fase da una subida de temperatura de 3 a 5°C/minuto.

15 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el mantenimiento a la temperatura alcanzada por el caldeo en la segunda fase dura una hora aproximadamente.

20 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el enfriamiento regulado en la tercera fase da una caída de temperatura de aproximadamente 20°C/minuto.

25 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que para los caldeos en la primera y segunda fase seguidos de sus mantenimientos respectivos a las temperaturas alcanzadas y por el hecho de que para el enfriamiento regulado en la tercera fase, los corpúsculos esféricos y bolitas de vidrio se mezclan con un polvo no humectable por el vidrio e infusible a las temperaturas en juego.

30 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que el polvo no humectable por el

321860

25 ABO



1 vidrio e infusible a las temperaturas en juego, es carbono.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que para los caldeos en la primera y segunda fases seguidos de sus mantenimientos respectivos a las temperaturas alcanzadas, y para el enfriamiento regulado en la tercera fase, los corpúsculos esféricos y bolitas de vidrio son sometidos a la acción de una corriente gaseosa neutra.

10 13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: - "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE OBJETOS DE VIDRIO DESVITRIFICADO, EN PARTICULAR BAJO FORMA DE BOLITAS, DE ALTA RESISTENCIA MECANICA".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 Enero, 1966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30