



3-0148

MEMORIA DESCRIPTIVA PARA SOLICITAR PATENTE DE INVENCION EN
ESPAÑA POR: "MEJORAS EN EL PROCEDIMIENTO PARA MANTENER CONS-
TANTE EL CONTENIDO EN COMPONENTES VOLATILES DE UN CUERPO
SOMETIDO A UN CICLO DE CALENTAMIENTO", A NOMBRE DE STANDARD
ELECTRICA, S.A., CON DOMICILIO EN MADRID, CALLE DE RAMIREZ
DE PRADO Nº. 5

El invento se refiere a medios (es decir a procedimientos y dispositivos) del tipo que permiten ajustar a un valor predeterminado y eventualmente constante en el curso de un ciclo de calentamiento, el contenido en un cuerpo de uno de sus constituyentes volátiles.

5 De hecho, para conferir ciertas propiedades a ciertos cuerpos o materiales, por ejemplo en las operaciones de síntesis es necesario someter dichos cuerpos o materiales a tratamientos térmicos en el curso de los cuales su composición debe mantenerse constante o ajustarse a un valor predeterminado.

10 En el caso en que uno de los constituyentes de estos cuerpos o materiales sea volátil y en el caso de que su tensión de vapor sea una función creciente con la temperatura, tiene tendencia a pasar a la atmósfera que rodea el material cuando aumenta la temperatura. La cantidad de constituyente volátil que pasa entonces a la atmósfera que

./..



2.

rodea al cuerpo es la que es necesaria para que dicho constituyente volátil esté en equilibrio con su vapor contenido en dicha atmósfera.

Resulta claro que cuanto más aumente la presión máxima parcial de un volátil constituyente de un cuerpo sólido (sea por la temperatura a la que se lleva el cuerpo o por las características particulares del volátil constituyente), más tenderá dicho cuerpo sólido a convertirse en constituyente volátil.

Además, un cuerpo dado, cuyo constituyente volátil esté en equilibrio con su vapor a una temperatura dada, tenderá, durante el enfriamiento, a enriquecerse en constituyente volátil.

Es cierto que estos fenómenos solo asumen su importancia total a temperaturas relativamente elevadas, pero sin embargo, para algunos materiales situados en las proximidades de la temperatura ambiente, esta importancia se hace considerable en el curso de su fabricación como la de las ferritas policristalinas y monocristalinas.

Con relación a esto se recuerda que las ferritas que por sus propiedades magnéticas y eléctricas, se utilizan en cantidades importantes en la industria, principalmente en la de las telecomunicaciones pueden definirse como óxidos homogéneos dobles o múltiples cuyas fórmulas generales pueden escribirse $Fe_2O_3 MO$, en cuya fórmula M designa uno o varios iones metálicos bivalentes como el manganeso, hierro, níquel magnesio, zinc u otros.

Corrientemente se fabrican por síntesis, moliendo juntos muy finamente, los óxidos sencillos de partida y llevando la mezcla así obtenida, después de haberla hecho lo más íntima posible a una temperatura elevada. (Temperatura de síntesis).

Ahora, se sabe que las propiedades de las ferritas y, en particular, las de las ferritas de manganeso, de manganeso-zinc y de manganeso-magnesio, dependen en forma crítica de su grado de oxidación, es decir, de la cantidad de hierro trivalente que ha sido transformado

./..



en hierro bivalente en el curso de las operaciones de síntesis.

Para modificar el grado de oxidación de una ferrita, es decir, para llevar el grado de oxidación a su valor óptimo, la presión parcial del oxígeno en la atmósfera que la rodea, es decir, en
45 la atmósfera de síntesis, se hace variar.

Ahora resulta por lo que se ha indicado anteriormente, teniendo en cuenta el hecho de que la presión parcial de equilibrio del oxígeno varía con la temperatura, que en el curso del tratamiento térmico de síntesis de una ferrita ganará o perderá oxígeno, es decir,
50 se oxidará o se reducirá de acuerdo con dicha presión parcial del oxígeno, según que sea superior o inferior a la presión parcial de equilibrio del oxígeno.

Dado que la velocidad de difusión del oxígeno en el interior de la ferrita es relativamente lenta, esta última tendrá, al final de la operación de síntesis un grado de oxidación variable desde
55 el centro hasta la superficie de cada grano.

En consecuencia, solo una parte de la ferrita tendrá el grado óptimo de oxidación y las propiedades generales de dicha ferrita serán la media de las correspondientes a los diferentes grados de oxidación, media que está por debajo de las propiedades de las ferritas
60 homogéneas cuyo grado de oxidación tendría el valor óptimo.

Con relación a esto se señala en particular que un cambio en el grado de oxidación de una ferrita modifica los parámetros de la red cristalina que puede explicar la variación de ciertas propiedades
65 de la ferrita como una función de su grado de oxidación. De hecho la oxidación provoca una contracción de la red cristalina y la reducción la dilata.

Cuando estas variaciones son producidas a temperaturas tales que la relajación de tensiones sea demasiado lenta, la capa superficial o película de los cuerpos estudiados puede encontrarse en exten-
70



4.

sión o en compresión. Estas tensiones inducidas por oxidación o reducción amplifican las propiedades de la ferrita y, en particular, pueden reducir considerablemente, algunas veces por la mitad o los dos tercios, el valor intrínseco de la permeabilidad magnética de estas ferritas.

Resulta de lo que acaba de decirse que las propiedades de una ferrita se mejorarán considerablemente si se consigue hacerla perfectamente homogénea en lo que respecta a su grado de oxidación, estando este último adaptado a sus características pensadas.

Para hacer esto ya se ha propuesto hacer que la presión parcial del oxígeno en la atmósfera de síntesis varíe en función de la temperatura de acuerdo con una ley que tiene que determinarse para cada ferrita.

Ahora, la puesta en práctica de este proceso supone el conocimiento de esta ley para cada una de las composiciones estudiada. Además, este proceso no tiene en cuenta las reacciones de absorción o desprendimientos de las paredes del horno ni de la presencia eventual de otros vapores o gases que pueden modificar las características de oxidación reducción de la atmósfera. Finalmente, a temperaturas inferiores a los 1000°C este proceso lleva, en el caso de algunas ferritas, a medidas de presiones parciales de oxígeno muy bajas. Para fijar ideas, se señala por ejemplo, que en el caso de una ferrita manganeso-Zinc con elevado contenido de Fe_2O_3 (contenido próximo al 55% molecular) y a una temperatura del orden de los 900 a los 1000°C esto lleva a prever una presión parcial de oxígeno inferior a 10^{-7} atmósferas pero que en algunos casos particulares puede llegar a 10^{-14} atmósferas) el contenido de oxígeno correspondientes a presiones tan bajas es muy difícil o imposible de proporcionar.

Dificultades análogas se presentan no solo en la fabricación de ferritas sino también en la de todos los cuerpos monocristalinos o

./..



policristalinos, vítreos o líquidos tales como, por ejemplo cerámicos, óxidos, sulfatos, selenuros, cloruros de plata amoniacal, difosfatos de sodio, aleaciones que posean una componente volátil que en el curso de dicha fabricación, estén en equilibrio con su vapor contenido en
105 la atmósfera que rodee dicho cuerpo.

El invento tiene por objeto, principalmente, eliminar las dificultades antes mencionadas y hacer dichos medios tales que respondan mejor que hasta ahora a las diferentes utilizaciones prácticas.

Consiste principalmente la constitución de medios del tipo
110 en cuestión, en someter a un ciclo térmico el cuerpo cuyo contenido en uno de los constituyentes volátiles debe ajustarse a un valor predeterminado, siendo controlado el peso de por lo menos una parte de dicho cuerpo llamado de aquí en adelante "muestra piloto" por medios capaces de revelar cualquier variación, otros medios que actúan bajo la presión
115 parcial de dicho constituyente volátil en la atmósfera que rodea al cuerpo, estando previstos para mantener, durante el ciclo de calentamiento el peso de dicha prueba piloto, y con ello el peso de todo el cuerpo sometido al ciclo térmico, al valor correspondiente al contenido óptimo de constituyente volátil, siendo el peso de la prueba piloto en
120 cuestión capaz en caso de necesidad de ser previamente fijada antes de empezar el ciclo de calentamiento al valor correspondiente a su contenido óptimo de constituyente volátil.

Consiste además de este dispositivo principal en algunos otros dispositivos que se usan preferentemente al mismo tiempo y que se
125 describirán más explícitamente en lo que sigue.

Se refiere más particularmente a ciertos métodos y a ciertos métodos de realización de dichos dispositivos y más particularmente todavía se refiere, y esto por los nuevos productos industriales, a dispositivos que sirven para poner en práctica medios del tipo en cuestión que comprenden la aplicación de dichos dispositivos, los cuerpos o
130



materiales obtenidos por la puesta en práctica de los medios del tipo en cuestión y los conjuntos en cuya constitución entran dichos cuerpos.

135 Para su mejor comprendimiento a continuación se da una descripción del sistema basado en los dibujos que se acompañan, dado todo ello a título de indicación.

Las figuras 1, 2 y 3 de estos dibujos muestran esquemáticamente en sección tres variantes de dispositivos de acuerdo con el invento.

140 Finalmente, la figura 4 indica la puesta en práctica del invento en un horno tunel.

De acuerdo con el invento, y más especialmente de acuerdo con uno de sus métodos de aplicación, y con el método de realización preferente, se propone mantener constante en el curso de un ciclo de 145 calentamiento el contenido en un cuerpo de uno de sus constituyentes volátiles, haciéndolo como sigue o de una forma análoga.

De acuerdo con el dispositivo principal del invento dicho cuerpo está sometido a un ciclo térmico, estando el peso de por lo menos una parte de este cuerpo, la parte que constituye la muestra piloto, controlado por medios capaces de revelar cualquier variación, 150 otros medios que actúan con la presión parcial de dicho constituyente volátil en la atmósfera que rodea el cuerpo previstos para mantener durante el ciclo de calentamiento el peso de dicha muestra piloto y por lo tanto el peso de todo el cuerpo sometido a tratamiento térmico, 155 al valor correspondiente al contenido óptimo del constituyente volátil, pudiendo el peso de la muestra piloto en caso de necesidad, haber sido ajustado previamente al principio del ciclo de calentamiento al valor correspondiente a su contenido óptimo de constituyente volátil.

160 A este fin, y en caso en que tenga que tratarse una cantidad relativamente importante del cuerpo, cantidad que de aquí en adelante

./..



se llamará "carga útil" y colocada para ser sometida al ciclo de calentamiento en el interior de un dispositivo de acuerdo con el invento que puede estar constituido, por un recinto de tratamiento, basta para ejercer el control cuyo peso era pedido en una muestra piloto de relativamente baja masa, por ejemplo del orden de 50 a 100 g. o menos de acuerdo con la sensibilidad de los medios de detección.

En lo que se refiere primeramente a los medios capaces de controlar el peso de dicha muestra piloto, se han hecho medios para corresponder a dicho dispositivo, es decir en particular a dicho recinto, pueden estar constituidos por una balanza de tipo térmico, situada en el exterior del recinto y en cuyo punto de equilibrio puede suspenderse dicha muestra piloto.

Los recintos para el tratamiento de acuerdo con el invento son a prueba de gas y si es necesario resistentes a la presión, o la atmósfera que contienen se suprime en relación con la atmósfera exterior. Además, estos recintos comprenden medios que permiten el termoequilibrio o un dispositivo análogo con protección antitérmica.

Las balanzas que pueden usarse en la estructura del invento pueden ser de simple o doble brazo, con cadena o del tipo registrador.

Se comprende que cualquier otro dispositivo de control de peso de la muestra piloto puede ser utilizado; por ejemplo, puede usarse cualquier tipo de dinamómetro que use polea, flexión o torsión, que comprenda un indicador mecánico, óptico, eléctrico o acústico. La calidad requerida para estos dispositivos diferentes es la correspondiente a que su sensibilidad está adaptada al problema propuesto.

En lo que se refiere a los medios adecuados para mantener durante el ciclo de calentamiento el peso de la muestra piloto y por lo tanto el de la carga útil al valor correspondiente a su contenido óptimo de constituyente volátil y que coopera con los medios antes dichos para



control del peso de la muestra piloto, de forma que se pongan en
 acción para cada falta de equilibrio de esta última, pueden estar cons-
 tituidos, por ejemplo por un servomecanismo como un sistema de dos
 contactos de "todo o nada" o por un sistema con potenciómetro que
 195 permita que se obtenga un efecto proporcional a la falta de equili-
 brio de dichos medios de control de peso de la muestra piloto regu-
 lando a su vez dicho servomecanismo la presión parcial del constitu-
 yente volátil en el recinto.

Los servomecanismos que permiten un efecto proporcional
 200 a la falta de equilibrio de los medios para controlar el peso que tie-
 ne que obtenerse son preferibles en el caso de los fenómenos de oxi-
 dación, como consecuencia de su tiempo de respuesta relativamente largo.

Gracias al invento es posible, en relación con los proce-
 sos y dispositivos usados previamente no cambiar nada con relación a
 205 la elección de materiales primarios, su molturación, la elección y uso
 de moldes, la puesta en forma, la presíntesis eventual, el ciclo de
 calentamiento, etc. Sobre todo esto, por el hecho de la mayor homoge-
 neidad y de la supresión de la pérdida de uno de los elementos en el
 producto obtenido, es posible que la composición inicial y las condi-
 210 ciones de tratamiento consideradas antes de la puesta en práctica del
 invento como óptimas resulten ligeramente modificadas para obtener las
 nuevas condiciones óptimas que llevan a propiedades superiores.

En la práctica se encuentran dos casos que se estudiarán
 separadamente.

215 El primer caso es aquel en el que se conoce a una tempera-
 tura dada la presión parcial de equilibrio del constituyente volátil
 correspondiente al contenido óptimo del constituyente volátil en el
 cuerpo tratado.

De acuerdo con el invento, el proceso es entonces el si-
 220 guiente;

./..



La carga útil que tiene que tratarse se introduce en el recinto antes mencionado y una muestra piloto de 50 a 100 g. se suspende del brazo de la termobalanza antes mencionada (o dispositivo similar). La temperatura en el interior del recinto se lleva al valor para el que la presión parcial de equilibrio es conocida como correspondiente al contenido óptimo del constituyente volátil en el cuerpo, y dicha presión parcial en el interior del recinto es establecida. Estas condiciones se mantienen durante un tiempo suficientemente largo para que se estabilice el peso de la muestra piloto al valor en el que ha ocurrido esta estabilización correspondiendo entonces al contenido óptimo en el cuerpo (muestra piloto y carga útil) de constituyente volátil.

Hecho esto, basta con someter el cuerpo al ciclo de calentamiento previsto manteniendo constante el peso de la muestra piloto, gracias a los medios descritos antes durante este ciclo al valor al que dicho peso se estabilizó siguiendo el paso precedente.

El segundo caso que es además el más frecuente es aquel en que no se muestra a ninguna temperatura la presión parcial de equilibrio del constituyente volátil correspondiente al contenido óptimo en el cuerpo de dicho constituyente volátil, conociéndose únicamente este último contenido.

De acuerdo con el invento, el recurso consiste en hacer primeramente un ciclo preliminar de calentamiento sin carga útil, que consiste en llevar una muestra piloto de dicho cuerpo y varias muestras con fines de análisis y llamadas de aquí en adelante "muestra de control" a una temperatura elevada que puede ser arbitraria (pero también puede ser una temperatura igual a aquella a la que se hace el ciclo de calentamiento al que se desea someter a dicho cuerpo), bajo una presión parcial arbitraria de constituyente volátil, manteniéndose estas condiciones hasta que se estabiliza el peso de la muestra piloto. Para hacer



esto puede usarse un dispositivo análogo al descrito anteriormente.

Una vez que se ha estabilizado el peso de la muestra piloto y que esta muestra piloto se ha enfriado a masa constante, las muestras de control se someten a análisis sin intervención de la muestra piloto. Esta forma o procedimiento permite que se predetermine que masa debe ganar o perder la muestra piloto según la absorción o pérdida de constituyente volátil para que su contenido en constituyente volátil alcance el valor óptimo.

Entonces se introduce la carga útil en el recinto de tratamiento y se somete la muestra piloto (durante un tiempo suficientemente largo después de haberla tenido a una temperatura elevada que puede ser por ejemplo una de las temperaturas a las que tiene que hacerse el ciclo principal) a una presión parcial de constituyente volátil como la de la muestra piloto, y en consecuencia la carga útil, gana o pierde la cantidad necesaria de constituyente volátil. Para hacer esto el recurso consiste, se sobreentiende, en los medios antes descritos. Entonces se continúa el tratamiento térmico de acuerdo con el ciclo previsto sin que cambie el peso de la muestra piloto, que se obtiene automáticamente gracias a los medios de acuerdo con el invento. Igualmente es posible, se comprende, hacer que todo el cuerpo esté sometido al ciclo térmico suplementario sin ninguna etapa preliminar.

En el caso de materiales obtenidos por síntesis, se obtienen los mejores resultados haciendo el equilibrio en el exterior de la síntesis cuando el material es todavía poroso. Entonces se obtiene más rápidamente el equilibrio a través de la masa y el ciclo siguiente de síntesis si hace sin difusión de la atmósfera. Así se evitan las heterogeneidades por contacto con un soporte que ofrece intercambios gaseosos.

A continuación se dará el método de cálculo que permite que la masa de constituyente volátil que el cuerpo debe ganar o perder sea

./..



determinada en el caso de que este cuerpo sea una ferrita.

Ya se ha dicho antes que en el caso de ferritas, el constituyente volátil oxígeno, y la propiedad que tiene que hacerse variar con el procedimiento de acuerdo con el invento es el grado de oxidación de la ferrita que se explica por la transformación de cierta cantidad de Fe^{+++} en Fe^{++} y viceversa. En consecuencia, en la práctica, el grado de oxidación de una ferrita estará caracterizado por su contenido en hierro ferroso, expresándose este contenido en porcentaje de peso.

El contenido en hierro bivalente puede determinarse por la concentración en sal reductora de una solución obtenida con ataque con clorhídrico de una muestra en atmósfera inerte. Para definir así un porcentaje en FeO , es necesario suponer que todos los metales de la ferrita distintos del hierro, y en particular el manganeso está en estado bivalente. Aunque esta hipótesis no fuera correcta, los resultados de dicha prueba química pueden llamarse convencionalmente "porcentaje en FeO "

así, una oxidación de la ferrita, es decir una disminución de su contenido de hierro ferroso igual a $y\%$ de la masa total (o de la de la muestra piloto) corresponde a una ganancia en peso de la masa total de la ferrita de x :

$$x = \frac{y \cdot 0,5 (O)}{(FeO)} = y \cdot 0,111\%$$

(los símbolos entre paréntesis representan masas atómicas o moleculares)

A título de ejemplo se toma una ferrita que después del ciclo preliminar de calentamiento contiene el 2,10% de FeO y cuyo contenido óptimo de FeO debe ser igual a 1,5% y si su masa es de 100 g. debe sufrir por oxidación un aumento de masa de

$$\frac{(2,1 - 1,5)}{100} \times 0,111 \times 100 = 0,066$$

Para hacer esto basta regular la termobalanza de forma que pueda estar en equilibrio cuando la muestra piloto de ferrita haya ga-



nado 0,066 g.

Tiene que señalarse que, particularmente en caso de ferritas, la muestra piloto debe tenerse al empezar en pequeños gránulos para que tenga una gran superficie de contacto con la atmósfera. Sin embargo, tiene que evitarse el tenerla en forma de polvo para no tener pérdidas de material.

Además tiene que señalarse que una misma muestra piloto puede usarse varias veces a condición de que el contenido en cationes permanezca muy constante. Igualmente puede usarse como muestra piloto una parte de la carga útil del tratamiento previo en caso de que tenga que tratarse una nueva carga útil de idéntica composición. En este caso, la muestra piloto procedente de la carga útil previa se muele y la balanza se lleva al equilibrio en frío antes del principio del ciclo de calentamiento, teniendo en cuenta las modificaciones de equilibrio de la balanza por su calentamiento.

En un primer caso práctico de realización del invento para tratamiento de ferritas, el aparato de acuerdo con el invento representado en la figura 1 puede usarse ventajosamente el cual comprende un recinto de calentamiento 1, cuyo exterior aislante 2 es de material refractario y cuyo interior se dispone, por ejemplo en filas 3, la carga útil de la ferrita 4 que puede ser de varios centenares de kilos o más y que está contenida, por ejemplo en moldes 5. Los elementos para calentamiento que por mayor claridad no se han representado pueden estar constituidos por ejemplo por resistencias de calentamiento. El interior del recinto es accesible a través de una puerta lateral no representada. La muestra piloto de ferrita 6, cuyo peso está controlado, puede disponerse en un recipiente 7 que a su vez está suspendido por un hilo metálico 8 cerca de uno de los extremos de uno de los brazos 9 de una termobalanza representada esquemáticamente por 10. El otro extremo del brazo 9, cuando el equilibrio establecido con la ayu-

./..



da de un sistema representado esquemáticamente en el dibujo por un
contrapeso 11 se deshace, puede hacer contacto con uno u otro de los
dos microcontactos 12 y 13 que están conectados a un servomecanismo
14, cuya función es controlar el mecanismo regulador de medidor de
345 flujo 15, al que están conectados varios depósitos de gas 16a, 16b,
16c y 16d que contienen respectivamente oxígeno puro, nitrógeno mez-
clado con el 5% de oxígeno, nitrógeno puro y nitrógeno mezclado con
el 5% de hidrógeno, siendo el constituyente volátil como se ha dicho
oxígeno en el caso de ferritas. El medidor de circulación se conecta
350 con un sistema de tuberías 17 al interior del recinto 1 que es prefe-
rentemente en supresión en relación al exterior y que comunica con el
aire libre gracias al dispositivo de bomba 18.

Para proteger la balanza 10 del calor del recinto 1, se
ha previsto en la tubería 10a que la conecta al último, pantallas ais-
355 lantes 19, estando refrigerada además esta tubería con tubos 20 con
circulación de agua.

Para colocar de la muestra piloto 6 a cubierto de las
corrientes de gas y de cualquier desprendimiento de material, el re-
cipiente 7 se mantiene entre pantallas 21. Además, se han previsto en
360 el interior del recinto 1 pantallas 22 que juegan el papel de deflec-
tores y dirigen los gases que contienen del constituyente volátil más
o menos uniformemente sobre cada una de las partes de la carga útil.

En un segundo caso práctico de puesta en servicio del
invento, es decir, cuando los cuerpos tratados pasan a través del es-
365 tado líquido, en particular cuando se desea preparar por fusión mono-
cristales de cuerpos que contienen un constituyente volátil, constitu-
yente que tendría normalmente tanta tendencia a escapar cuando la tem-
peratura sea más elevada y la tensión de vapor del cual puede ser su-
perior a la presión atmosférica a la temperatura de fusión, recurso que
370 puede hacerse en el dispositivo representado en la figura 2 que com-



prende los mismos elementos esenciales que los de la figura 1, pero en el que el recinto 1 está dispuesto de tal forma que comprende elementos que lo rodean, resistentes a altas presiones. El interior del recinto es accesible por una puerta lateral no representada. El cuerpo que tiene que transformarse en monocristales, y representado por 30 en la figura 2, se coloca entonces dentro de un crisol 31 soportado por un trípode 31a y se dispone en la proximidad de la apertura de dicho crisol el recipiente 7 que contiene la muestra piloto 6, estando suspendido dicho recipiente por un hilo 8 de una termobalanza 10 que comprende los mismos elementos que la de la figura 1, pero que también es resistente a la presión. Como antes, la termobalanza está conectada a un servomecanismo 14 que regula la admisión al interior del recinto 1 del constituyente volátil que es introducido en él por una tubería 17; en el caso en que el constituyente volátil sea un gas, el servomecanismo 14 puede actuar la válvula 15 de un depósito 16 que contiene bajo presión dicho constituyente volátil.

Quando el cuerpo 30 contenido en el crisol 31 se calienta a fusión, el constituyente volátil tiende a escapar, empobreciéndose entonces el cuerpo 30 en constituyente volátil. El mismo fenómeno se produce para la muestra piloto 6 contenida en el recipiente 7. El empobrecimiento de la muestra piloto en constituyente volátil tiene como consecuencia la ruptura del equilibrio de la termobalanza y, gracias a la intervención de un servomecanismo 14, se aumenta proporcionalmente la presión en el interior del recinto 1, del constituyente volátil que, por este hecho ya no puede escapar del cuerpo tratado, cuyo contenido en constituyente volátil permanece constante. De la misma forma, en el momento de la solidificación subsecuente, que termina con la formación de un monocristal, la termobalanza regula la presión en el interior del recinto 1 de tal forma que la composición del cuerpo tratado queda invariable.



En un tercer caso práctico de realización del invento, la tensión de vapor del constituyente volátil es suministrada por descomposición térmica de un compuesto térmico que lo contenga o por la evaporación térmica de dicho constituyente o de nuevo por el desplazamiento del equilibrio térmico entre dos compuestos químicos que contengan dicho constituyente en proporciones distintas. A título de ejemplo, se señala que para controlar una presión parcial de oxígeno puede utilizarse, por ejemplo, el equilibrio existente entre los óxidos de manganeso MnO , Mn_3O_4 y Mn_2O_3 , o entre los óxidos de hierro correspondientes.

Para usar estos fenómenos puede recurrirse a tener un dispositivo como el representado en la figura 3 cuyo interior tiene acceso por una puerta lateral no representada. Este dispositivo se distingue del de la figura 1 por el hecho de que comprende un horno auxiliar 35 que comunica con el recinto 1 (que está cerrado) por la tubería 35a, y en la que se dispone un crisol 36 que contiene una de dichas fuentes de tensión de vapor del constituyente volátil, el sistema de calefacción, no representado, de este horno auxiliar está controlado por el servomecanismo 14 mencionado, que está situado bajo la influencia de una termobalanza 10 análoga a la descrita antes.

Siendo este el caso, se nota que algunos materiales desprenden en curso de su formación cantidades importantes de vapores de uno de sus constituyentes, y ésto antes de llegar a su composición y estructura final. Por ejemplo, en el caso de los óxidos de manganeso, hay un desprendimiento considerable de oxígeno que es debido a la descomposición en MnO de óxidos más elevados. En este caso se hace el equilibrio después de la descomposición o se utiliza como muestra un material ya formado. Entonces sucede que la termobalanza se desequilibra durante el desprendimiento de vapores por la descomposición de la carga útil. El equilibrio se restablece por un barrido gaseoso.



A continuación se dan como ilustraciones, algunos ejemplos de la puesta en servicio del invento, no teniendo estos ejemplos ningún carácter limitativo o restrictivo.

En las estructuras de estos ejemplos se han indicado temperaturas y presiones parciales de oxígeno, pero se comprende que el conocimiento de estos datos no es necesario, ni aún deseable puesto que pueden inducir a error en caso de que otro gas, cuya presencia no sea conocida, por ejemplo hidrógeno, modifique la potencia de oxidación reducción de la atmósfera, modificaciones que la termobalanza detecta y permite que se corrijan automáticamente.

Ejemplo Nº. 1

Una carga útil de 300 Kg. de ferrita tiene que prepararse partiendo de una mezcla de óxidos cuya composición inicial en porcentajes moleculares es:

445	Fe_2O_3	:	52,5% mol.
	MnO	:	28,3% mol.
	ZnO	:	19,2% mol.

siendo el contenido de FeO en la ferrita del 2% en peso.

Se prepara para formar la muestra piloto una masa de 50 g. de la mezcla inicial de óxidos comprimidos que se rompe en piezas de 2 por dos milímetros de diámetro.

Esta muestra piloto 6 se coloca en un recipiente 7 de los dispositivos representados en la figura 1, estando hecho dicho recipiente de platino al 25% de indio.

Las condiciones experimentales son aquellas en las que la presión parcial de equilibrio del constituyente volátil no es conocida a ninguna temperatura.

Después de haber distribuido en el horno que no contiene ninguna carga útil cinco muestras de control de, por ejemplo, 12 gramos cada una, se hace un primer tratamiento de acuerdo con un ciclo preli-
término



minar previsto para este material. Para hacer esto, se lleva la tempe-
 ratura a 1260°C. componiéndose la atmósfera del horno de una mezcla
 del 95% en volumen de nitrógeno tipo "R" (es decir que contiene menos
 de 20 ppm de oxígeno) y 5% de oxígeno. Esta atmósfera puede indicar-
 465 se por (N₂+5% O₂). Cuando el peso del piloto se ha estabilizado la tem-
 peratura del horno vuelve a la temperatura ambiente. Se comprende que
 durante este enfriamiento el caracter de oxidación reducción de la
 atmósfera se modifica constantemente (gracias a las botellas 16a a
 16d cuya apertura está controlada por la válvula 15 sujeta a los im-
 470 pulsos del servomecanismo 14) para que la masa de la muestra piloto
 no varíe, teniendo el material tendencia a oxidarse durante el enfria-
 miento y para tener aumento de su masa. En la práctica, el sistema
 automático sustituye progresivamente el nitrógeno "R" obtenido en la
 botella 16c por nitrógeno que contiene el 5% de oxígeno de la botella
 475 16b y a temperatura todavía más baja introduce un poco de nitrógeno
 con el 5% de hidrógeno (botella 16d) cuando el ambiente del recinto de
 tratamiento (horno) saca una cantidad considerable de oxígeno para la
 presión parcial requerida de oxígeno.

El análisis de las 5 muestras de control de 12 g. muestra
 480 entonces que el contenido de FeO es 0,65% de peso. Siendo el contenido
 deseado del 2% en peso, la muestra considerada de 50 g. debe perder:

$$\frac{(2,00 - 0,65)}{100} \times 0,111 \times 50 = 0,075 \text{ g.}$$

Se señala que dicha muestra piloto de 50 g. no ha sido to-
 cada estando siempre en el recipiente 7.

485 Entonces se coloca en el interior del recinto 300 Kg. de
 mezcla de óxidos, carga útil, que se ha comprimido en la forma deseada,
 y se efectúa el tratamiento térmico previsto regulando el equilibrio de
 la termobalanza a 0,075 g. Durante todo este ciclo principal el equili-
 brio de la termobalanza se mantiene en este valor gracias a la regula-
 490 ción automática del caracter de oxidación reducción de la atmósfera.

./..



Se señalará que al principio de este ciclo es inevitable producir una falta de equilibrio por el considerable desprendimiento de oxígeno de acuerdo con la fórmula



495 Este desprendimiento de oxígeno que se ha hecho antes de la formación de la ferrita tiene una influencia de pequeña importancia en el resultado final.

Gracias a este experimento, ha sido posible determinar el contenido en oxígeno (correspondiente a su presión parcial óptima de 500 equilibrio) de la atmósfera por el 0,8% en volumen a la temperatura de 1260°C.

Para verificación se ha hecho la medida de varias muestras de carga útil que han mostrado que el contenido medio en FeO en la ferrita así obtenida era:

505 $1,98 \pm 0,04\%$ en peso

Además, se ha encontrado que la variación de la composición entre muestras del interior y del exterior era del 0,02% y por lo tanto despreciable.

La sensibilidad de la balanza era de ± 2 mg.

510 Se comprende que para el tratamiento de otras cargas útiles de la misma composición ya no es necesaria la fase preliminar.

Ejemplo N.º. 2

El método de operación y el aparato del ejemplo 1 se han 515 utilizado en una ferrita de níquel zinc preparada partiendo de una mezcla de óxidos cuya composición expresada en porcentajes moleculares es la siguiente:

Fe ₂ O ₃	:	52,5% mol.
NiO	:	28,5% mol.
ZnO	:	19% mol.

520 Durante el primer tratamiento (ciclo preliminar) hecho a



1260°C. la atmósfera usada era oxígeno puro.

Después del análisis el contenido de FeO en las muestras de control distribuidas en el recinto fué 0,96% en peso.

Siendo el contenido deseado de FeO de 1,25% en peso y la
525 masa de la muestra piloto de 50 g. ha sido necesario para dicho ejemplo perder la masa de

$$\frac{(1,25 - 0,96)}{100} \times 0,111 \times 50 = 0,016$$

y consecuentemente el segundo tratamiento térmico (ciclo principal) se hace con la carga útil equilibrándose la termobalanza a -0,016 g.

530 El análisis de varias muestras de carga útil después de este segundo tratamiento ha demostrado que el contenido en FeO en la ferrita obtenida era:

1,26 ± 0,04% en peso

Se señala además que el contenido de oxígeno (correspondiente a su presión parcial óptima de equilibrio) en la atmósfera a
535 1260°C. era de 1,2% en volumen.

Ejemplo N°. 3

Se utilizan el método de operación y el aparato del ejemplo 1 en una ferrita de manganeso preparada partiendo de una mezcla de
540 óxidos cuya composición inicial expresada en porcentajes moleculares era la siguiente:

Fe ₂ O ₃	:	51,5% mol.
MnO	:	48,3% mol.
CaCO ₃	:	0,2% mol.

545 El primer tratamiento térmico (ciclo preliminar) se hace en varias muestras de control a 1400°C. en una atmósfera cuya composición se ha fijado arbitrariamente en 99% de nitrógeno y 1% de oxígeno.

Después de análisis, el contenido de FeO en las muestras de control dispuestas en el interior del recinto durante dicho tratamiento
550 resulta ser igual al 1% en peso.

./..



Siendo el contenido deseado de FeO del 1,25% en peso y la masa de la muestra piloto dispuesta en el recipiente 7 de 50 g. es necesario que la muestra piloto pierda:

$$\frac{(1,25 - 1,00)}{100} \times 0,111 \times 50 = 0,014 \text{ g.}$$

555 Según esto el segundo tratamiento térmico se hace con la carga útil (ciclo principal) después de haber equilibrado la termobalanza a -0,014 g.

El análisis de varias muestras de la carga útil ha demostrado que el contenido en FeO en la ferrita obtenida era de 1,25 ±
560 0,04% en peso.

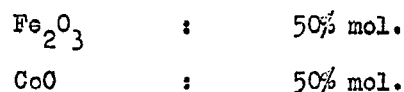
Se señala que el contenido de oxígeno (correspondiente a su presión parcial óptima de equilibrio) en la atmósfera a 1.400°C. era de 0% en volumen, estando así constituida por nitrógeno puro tipo "R".

565 Tiene que señalarse que en la base de los tres ejemplos que acaban de describirse es posible aumentar la sensibilidad y la precisión de regulación del contenido en FeO haciendo 100 g. la masa de la muestra piloto y pasando la sensibilidad de la balanza de 2 a 1 mg.

570 En cualquier caso la homogeneidad de los resultados permanece subordinada a la homogeneidad de la atmósfera y de la temperatura en el interior del recinto.

Ejemplo N.º. 4

575 Para fabricar monocristales de ferrita de cobalto de composición



partiendo de hierro ferroso es necesario fundir esta ferrita sin pérdida de oxígeno.

580 Esta ferrita se forma por síntesis de dos óxidos básicos a



1.000°C. en el aire.

La ferrita así formada se introduce en el crisol 31 del aparato representado en la figura 2 pudiendo estar constituido dicho crisol por platino con el 20% de rodio.

585 Una cantidad relativamente pequeña de la misma ferrita del orden de 5 g. por ejemplo y que forma la muestra piloto se coloca en el recipiente 7 que también puede estar hecho de platino con el 20% de rodio. Puesta la balanza en equilibrio, la temperatura del interior del recinto se lleva hasta la temperatura de fusión de la ferrita. El oxígeno tiende a escapar de la ferrita lo que lleva a una pérdida de masa de esta última, desequilibrando así la termobalanza que, por medio del servomecanismo 14 abre la admisión al recinto del depósito de oxígeno contenido en el depósito 16. En el momento de la fusión de la ferrita la presión del oxígeno en el interior del recinto es del orden de 100 atmósferas.

El enfriamiento se hace siguiendo el ciclo designado reduciendo progresivamente la presión del oxígeno lo que se hace automáticamente por la influencia de la balanza que tiende a mantenerse en equilibrio.

600 Después del enfriamiento, el análisis muestra que la parte central y la periferia de la muestra piloto están libres de hierro ferroso.

Se señala que, en el caso en que la masa del crisol sea pequeña, se puede suspenderlo directamente de la balanza.

605 Ejemplo Nº. 5

En el interior de un recinto hermético, dispuesto de acuerdo con el método de realización representado en la figura 3, se trata una aleación de cobre y zinc (Cu-Zn). El zinc que tiene tendencia por su considerable tensión de vapor a pasar a la atmósfera que rodea la aleación, se dispone dentro de un horno 35, un crisol que contiene el



zinc, regulándose la temperatura en el horno auxiliar por el servomecanismo 14 que está influenciado por la termobalanza 10 a cuyo brazo 9 se engancha el recipiente 7 que contiene una muestra piloto 6 de la aleación tratada, que está dispuesta en estantes 3 (carga útil).

615 Cuando el zinc es liberado se desequilibra la balanza y en ese momento el servomecanismo la vuelve al equilibrio aumentando la temperatura en el horno 35 que provoca la vaporización de parte del zinc contenido en el crisol 36.

620 Gracias a esta forma de proceder, la masa de la aleación permanece constante y no hay constancia de ninguna pérdida ni aún después de un tratamiento prolongado.

625 Se comprende que como se ha indicado anteriormente, los compuestos tales como cloruro de plata amoniacal, difosfato de sodio y otros pueden tratarse como las ferritas cuyos tratamientos se han explicado en los ejemplos anteriores, sustituyendo el oxígeno por amonio o vapor de agua respectivamente. Para ese caso se utilizará un dispositivo como el representado en la figura 1.

630 En caso de compuestos cuyo constituyente volátil sea sólido o líquido a la temperatura ambiente, por ejemplo, en el caso de selenidos, sulfuros y otros, puede usarse un dispositivo como el ilustrado en la figura 3 y descrito anteriormente. En este caso el zinc es sustituido por selenio o sulfuro.

En todos los casos la tensión de vapor del constituyente volátil está controlada por termobalanza o medios análogos.

635 En la descripción de los procesos que se ha dado hasta ahora, se ha supuesto, a título de ejemplo, que el horno usado para poner en operación el proceso de acuerdo con el invento era un horno clásico.

640 Ahora es conveniente señalar que la puesta en marcha del proceso de acuerdo con el invento puede hacerse con un horno tipo tunel



en el que la temperatura y la presión parcial del cuerpo volátil varían correlativamente de un extremo al otro del horno.

Los diferentes puntos críticos de este horno tunel, puntos críticos cuya posición depende particularmente de la elección del ciclo de calentamiento, son controlados entonces individualmente por una termobalanza junto con una muestra piloto.

Se ha representado en la figura 4 un gráfico en el que está representado en abscisas, la longitud L de un horno tunel medida en metros a lo largo de su eje horizontal y en ordenadas las temperaturas T medidas en grados centígrados.

En este horno, para un ciclo de calentamiento correspondiente al tratamiento de un núcleo de ferrita se han tomado siete puntos críticos A, B, C, D, E, F y G dispersos a lo largo de la longitud del horno y al nivel de cada uno de ellos se dispone una termobalanza que coopera con una muestra piloto de ferrita de la misma composición.

La carga útil de núcleos de ferrita se dispone en el horno tunel en bandas transportadoras que aseguran a dicha carga útil una velocidad de transmisión a lo largo del eje del horno compatible con el tratamiento considerado.

Se comprende que el invento no está limitado a los métodos de aplicación ni a las realizaciones de sus diferentes partes que han sido indicadas en lo que precede; por el contrario, abarca todas las variantes.

Este invento corresponde a una solicitud de patente formulada en Francia el 11 de Agosto de 1965, señalada con el N.º. PV 28.009 y se acoge por lo tanto, a los beneficios que otorgan los convenios internacionales vigentes.

----- N O T A -----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan

./..



670 para que sean objeto de esta patente de veinte años, son los siguientes:

1.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante el contenido de componentes volátiles de un cuerpo en el curso de un ciclo de calentamiento, caracterizadas porque dicho cuerpo sometido a un ciclo de calentamiento tiene su peso controlado al menos en una parte de dicho cuerpo llamada de aquí en adelante muestra piloto por medios capaces de detectar cualquier variación, otros medios que actúan con la presión parcial de dicho constituyente volátil del cuerpo en la atmósfera que rodea a dicho cuerpo, estando previstos para 680 mantener durante el ciclo de calentamiento el peso de dicha muestra piloto y por los que el peso de todo el cuerpo sometido al ciclo térmico se obtiene el valor correspondiente al contenido óptimo de constituyente volátil, pudiendo el peso de la muestra piloto en el caso particular haber sido tomado antes del final del ciclo térmico al valor correspondiente al contenido óptimo de contenido de constituyente 685 volátil.

2.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante el contenido en componentes volátiles de un cuerpo en el curso de un ciclo de calentamiento en el que dicho cuerpo está sometido a dicho ciclo en el interior de un dispositivo constituido por el recinto de 690 tratamiento.

3.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante el contenido en componentes volátiles de un cuerpo en el que dicho cuerpo está sometido a dicho ciclo de calentamiento en el interior de un horno tipo tunel. 695

4.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante el contenido en componentes volátiles de un cuerpo en curso de un ciclo de calentamiento en el que dichos medios de controlar el peso de por lo menos una muestra piloto de dicho cuerpo están constituidos por



700 una termobalanza de cuyo brazo se cuelga dicha muestra piloto.

5.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante el contenido en componentes volátiles de un cuerpo en el que dichos medios son adecuados para mantener durante el ciclo de calentamiento el peso de la muestra piloto y por él, el peso de todo el cuerpo al
705 valor que corresponde a su contenido óptimo de constituyente volátil y están constituidos por un servomecanismo que coopera con medios capaces de controlar el peso de la muestra piloto en cuestión regulando dichos medios la presión parcial del constituyente volátil en el recinto.

710 6.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante el contenido en componentes volátiles de un cuerpo en el que dicho servomecanismo es un sistema de tipo de "todo o nada".

7.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante el contenido en componentes volátiles de un cuerpo en el que dicho servomecanismo es un sistema de potenciómetro que suministra un efecto proporcional a la falta de equilibrio de la termobalanza.
715

8.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante el contenido en componentes volátiles en el que dicha presión parcial de constituyentes volátiles se obtiene por mezcla de gases de contenidos
720 conocidos del constituyente volátil.

9.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante el contenido en componentes volátiles en el que dicha presión parcial de constituyente volátil se obtiene por vaporización de una muestra sólida de dicho constituyente volátil.

725 10.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante el contenido en componentes volátiles de un cuerpo conociendo a una temperatura dada la presión del constituyente volátil que corresponde al contenido óptimo en dicho cuerpo de este constituyente volátil, y en el que dicho cuerpo es sometido a dicha temperatura bajo dicha pre-



730 sión parcial hasta la estabilización del peso de la muestra piloto
haciéndose entonces el ciclo de calentamiento previsto mientras se
mantiene constante el peso de la muestra piloto en el valor al que
se estabilizó previamente.

11.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante
735 el contenido en componentes volátiles de un cuerpo conociendo la com-
posición óptima de dicho cuerpo antes de llevar a cabo el ciclo de
calentamiento en la muestra piloto, por análisis de un cierto número
de muestras de control con las que se determina la masa que la mues-
tra piloto así tratada debe perder para adquirir dicha composición óp-
740 tima haciéndose entonces el ciclo principal con todo el cuerpo que
tiene que tratarse mientras se regula en dicha balanza que dicha mues-
tra piloto gane o pierda dicha masa y no cambie entonces de peso.

12.- Mejoras en el procedimiento para mantener constante el
745 contenido en componentes volátiles de un cuerpo sometido a un ciclo de
calentamiento.

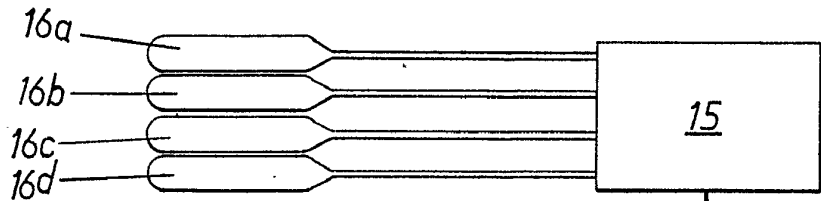
Tal y como se describe en la memoria que antecede, repre-
sentado en los dibujos que se acompañan y a los fines especificados.

Esta memoria consta de veintiseis hojas escritas por una
sola cara.

MADRID,



FIG. 1.

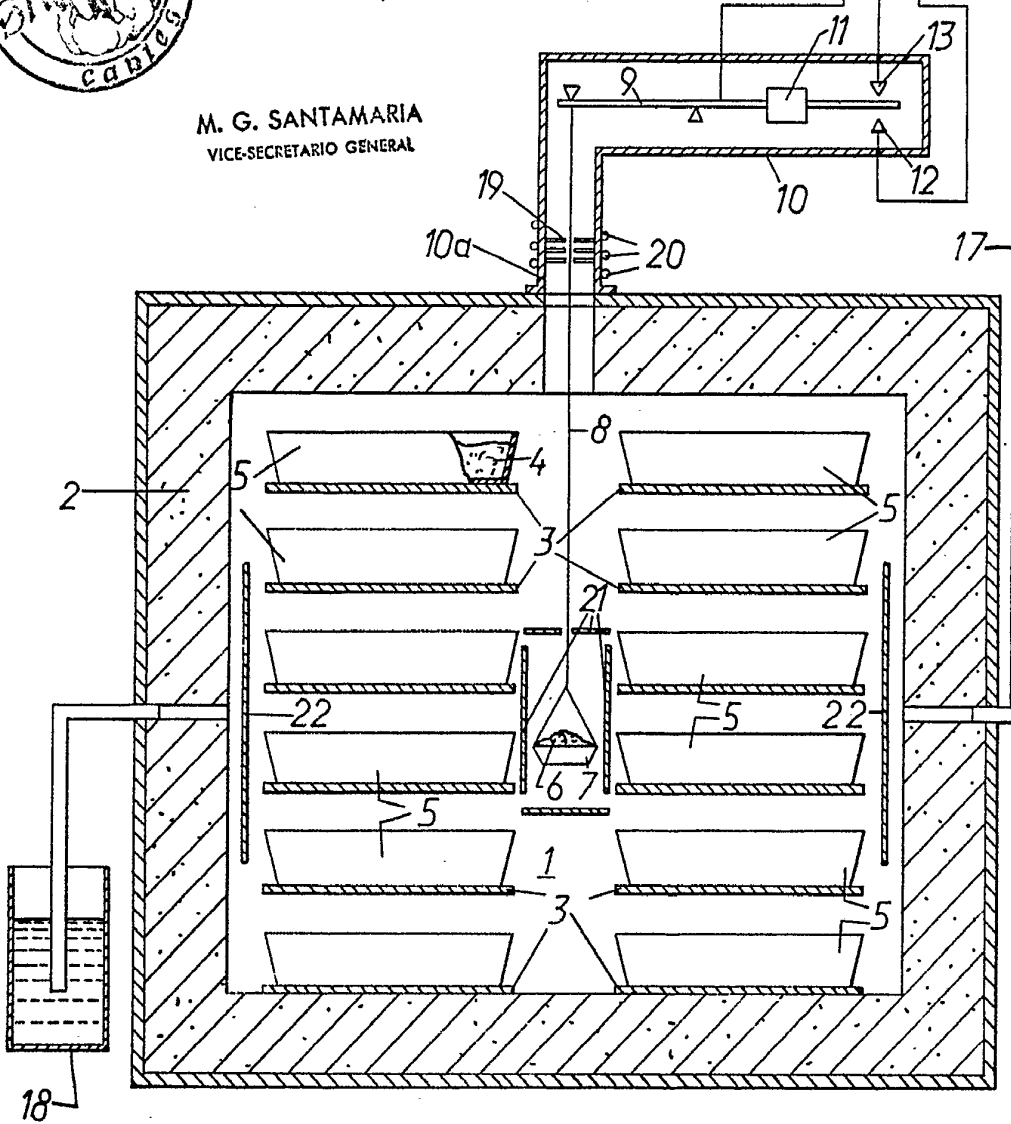


11 AGO. 1966



M. G. Santamaria

M. G. SANTAMARIA
VICE-SECRETARIO GENERAL



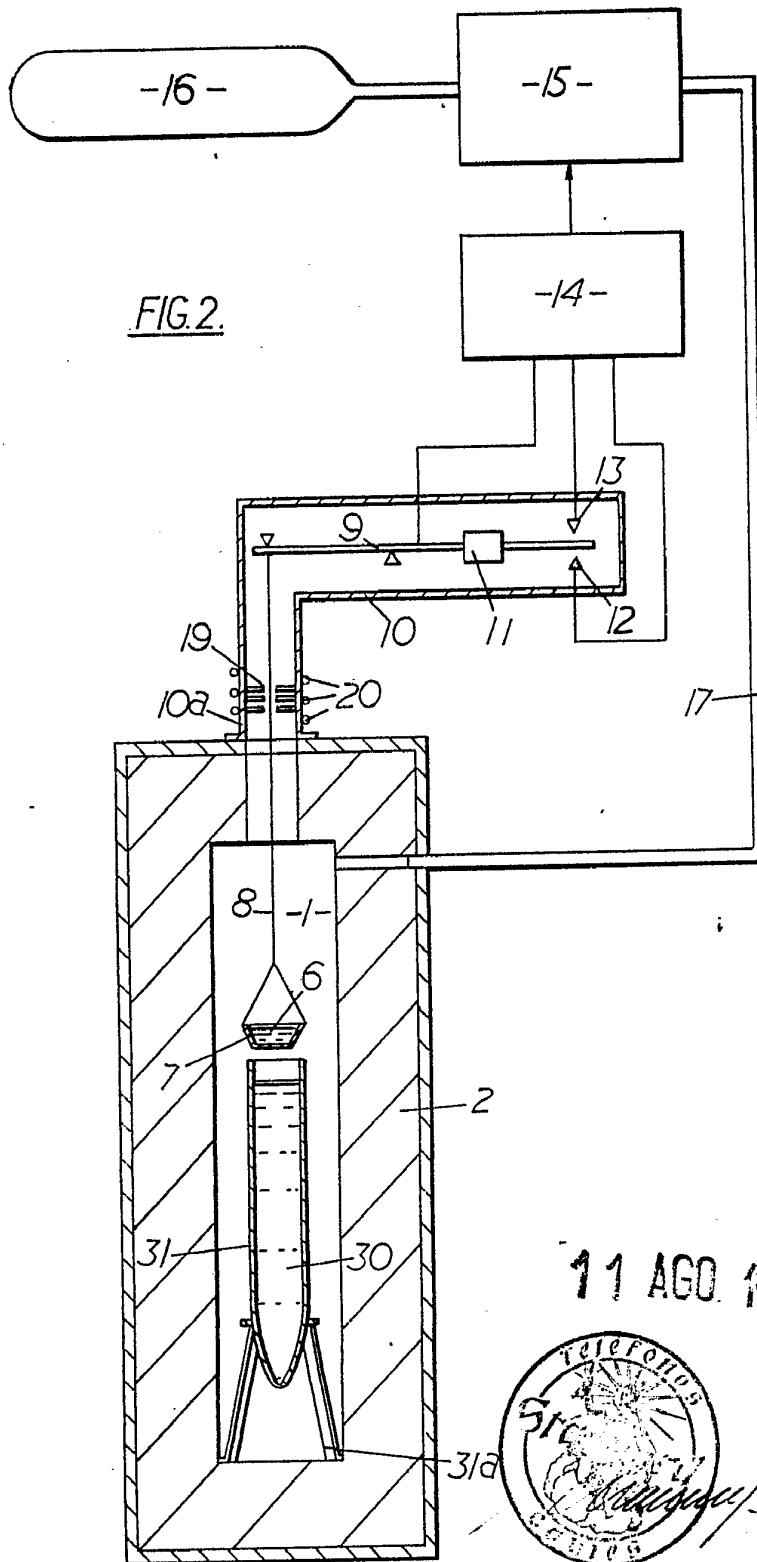
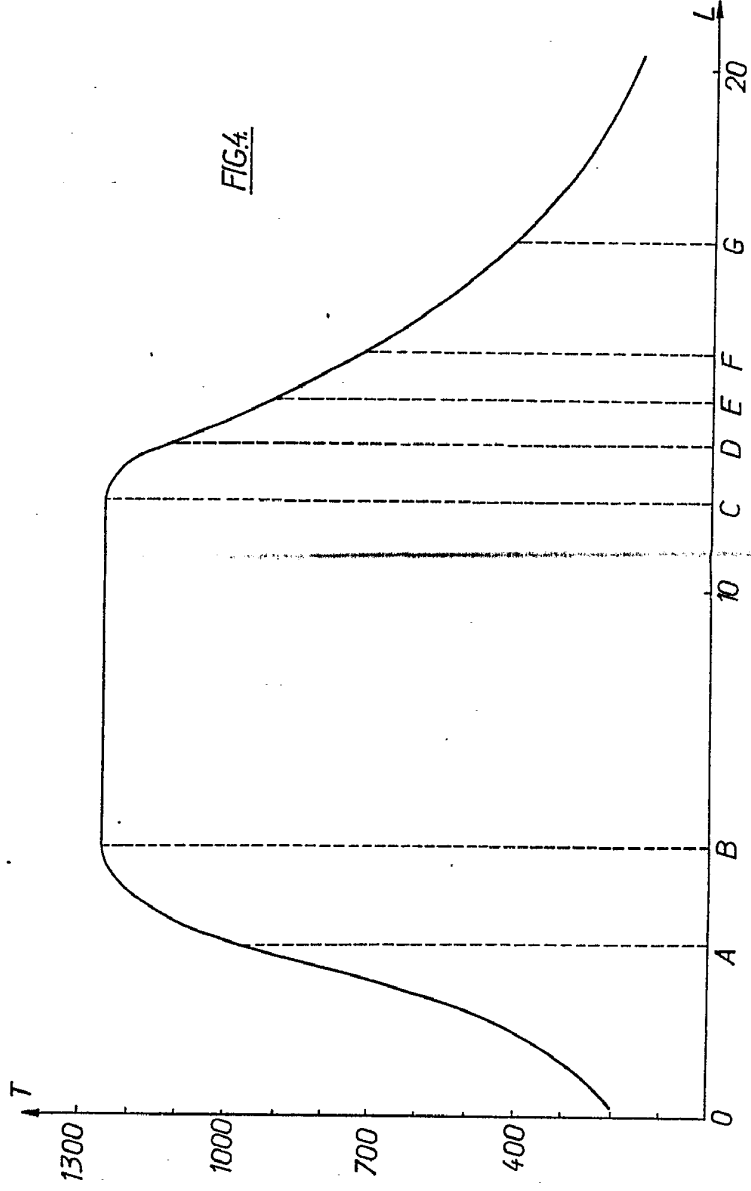


FIG. 2.

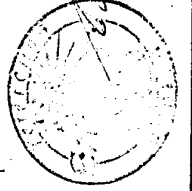
11 AGO. 1966



M. G. SANTAMARIA
VICE-SECRETARIO GENERAL

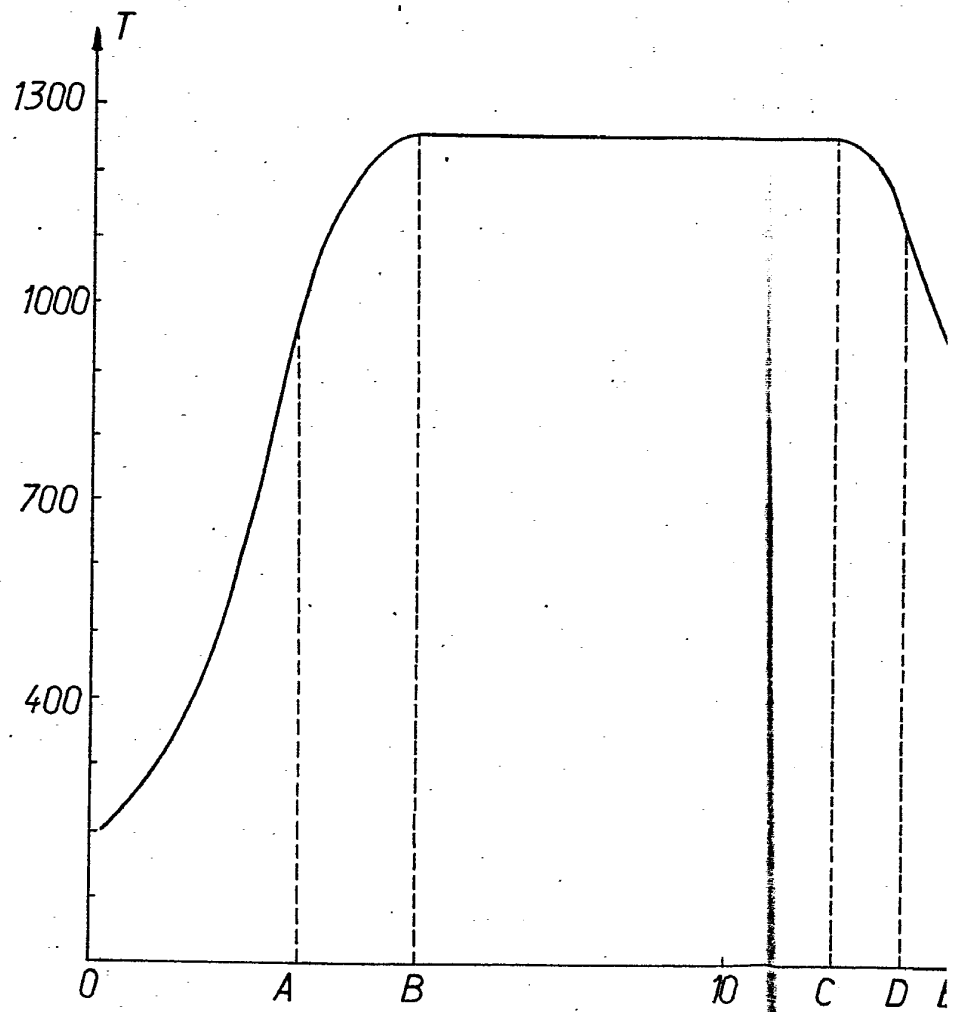


11 AGO. 1966.



M. G. Santa María

M. G. SANTA-MARIA
VICESECRETARIO GENERAL



2/4

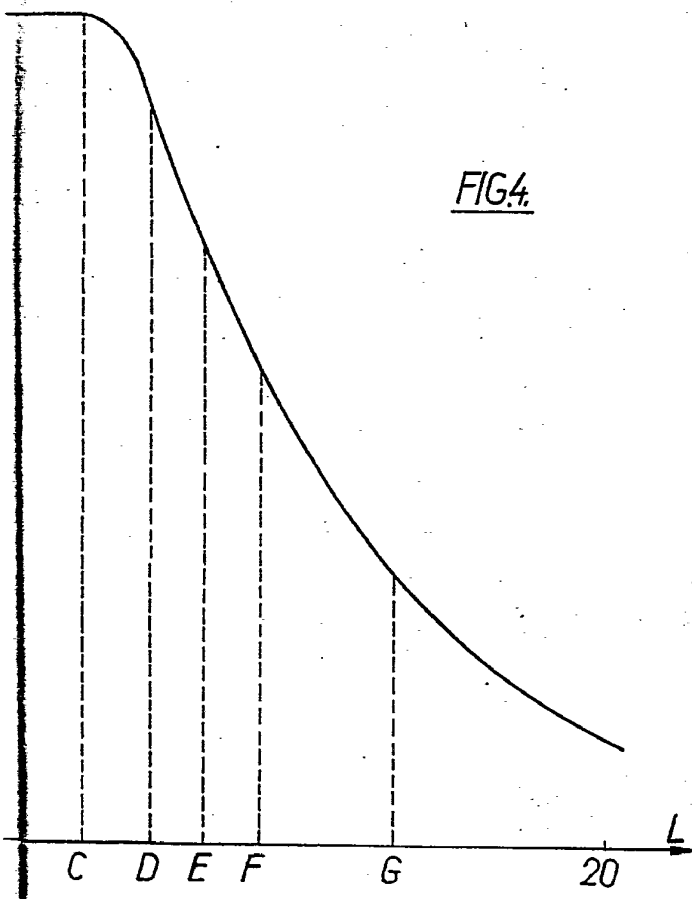
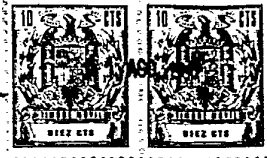


FIG. 4.

11
7

11 AGO. 1966.



M. G. Santamaria

M. G. SANTAMARIA
VICE-SECRETARIO GENERAL