

23 A



344384

C 22 B 00/00

344384

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

SOLICITANTE: CORNING GLASS WORKS.

RESIDENCIA: Corning, New York, ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE
LA PATENTE PRINCIPAL N.º. 317.366 POR:
"MEJORAS RELACIONADAS CON LA FABRICA-
CION DE UNA PIEZA DE FUNDICION REFRAC-
TARIA VACIADA EN ESTADO FUNDIDO".

Prioridad: Patente n.º del

IG.

-1-



344384

1 Esta invención se relaciona con mejoras en las pie
zas de fundición refractarias vaciadas en estado de fusión
que se describen y reivindican en la patente nº 317.366. -
Las piezas de fundición son producidas mediante fusión de
5 materias primas cerámicas refractarias y vertido del mate-
rial fundido en moldes preformados para solidificarlo en -
ellos como piezas de fundición monolíticas. La invención -
proporciona perfeccionadas piezas de fundición refracta- -
rias de carburo-carbono vaciadas en estado fundido, que -
10 muestran una resistencia materialmente superior al choque
térmico, debido probablemente a una especial microestructu
ra, particularmente en lo que respecta a la distribución,
forma y disposición de grafito o carbono libre, que es ge-
neralmente homogénea en la totalidad de las piezas de fun-
15 dición.

 En la patente original describíamos y reivindicába
mos una pieza de fundición refractaria vaciada en estado -
fundido que constaba esencialmente de un 5% en peso, por -
lo menos, de carbono libre en forma de esquema irregular--
20 mente entretejido o entremezcla entreverada y entrelazada
con cristales de carburos metálicos orientados de manera -
sustancialmente irregular, comprendiendo dicha pieza de -
fundición analítica y esencialmente: (1) carbono; (2) por
lo menos un 20% en peso de sustancia formadora de carburos
25 metálicos, seleccionada entre el grupo consistente en tita
nio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, -
molibdeno, tungsteno, mezclas del primer grupo citado de -
metales solos y mezclas de dicho primer grupo de metales y
por lo menos un elemento metálico de un segundo grupo, se-
30 leccionado entre silicio, manganeso, hierro, cobalto y ní-

344384

23 AG



1
5
5
quel, siempre que el contenido del primer grupo de metales no sea inferior al 10% en peso ni inferior al contenido en peso del segundo grupo mencionado de elementos metálicos; (3) del 0 al 15% en peso de un diluyente, por lo menos, seleccionado entre el grupo consistente en no más del 10% en peso de oxígeno y no más del 10% en peso de nitrógeno; y (4) un resto, si lo hay, del 0 al 5% en peso de impurezas.

10
Las piezas de fundición de la patente original contienen a lo sumo un 37,5% en peso de carbono libre en forma de grafito en el análisis de fases.

Hemos descubierto ahora, de manera bastante inesperada, que si el carbono libre en forma de grafito es del 40% en peso por lo menos, las piezas de fundición muestran un marcado incremento en el choque térmico.

15
20
25
30
De acuerdo con la presente invención, proporcionamos una mejora en la pieza de fundición refractaria vaciada en estado fundido según la patente nº 317.366, caracterizada por constar esencialmente de un 40% en peso, por lo menos, de carbono libre en forma de esquema irregularmente entretejido o entremezcla entreverada y entrelazada con cristales de carburos metálicos orientados de manera sustancialmente irregular, comprendiendo dicha pieza de fundición analítica y esencialmente: (1) más del 40% en peso de carbono; (2) por lo menos un 10% y preferiblemente un 20% en peso de sustancia formadora de carburos metálicos, seleccionada entre el grupo consistente en titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, tungsteno, mezclas del primer grupo citado de metales solos y mezclas de dicho primer grupo de metales y por lo menos un elemento metálico de un segundo grupo, seleccio-



344384

1 nado entre silicio, manganeso, hierro, cobalto y níquel,
siempre que el contenido del primer grupo de metales cita
do no sea inferior al 10% en peso ni inferior al conteni-
do en peso del segundo grupo mencionado de elementos metá-
5 licos; (3) del 0 al 15% en peso de un diluyente, por lo me-
nos, seleccionado entre el grupo consistente en no más del
10% en peso de oxígeno y no más del 10% en peso de nitróge-
no; y (4) un resto, si lo hay, del 0 al 5% en peso de impu-
rezas.

10 El método de producción de piezas de fundición se-
gún la presente invención, descrito en la patente original
comprende el calentamiento en un horno de materias primas
que comprenden una fuente de carbono en contacto con mate-
rial o sustancia formadora de carburos metálicos, tal como
15 se expone más adelante, y/o carburo metálico formado de la
misma, llevándose a cabo este calentamiento a una temperatu-
ra suficiente para fundir una cantidad sustancial de las -
materias primas, además de causar una reacción entre cual-
quier material o sustancia formadora de carburos metálicos
20 y el carbono. Las materias primas son proporcionadas, la -
atmósfera en contacto con estos materiales es controlada y
el tiempo y temperatura de calentamiento se ajusta de tal
manera que la masa fundida formada contenga: (1) más del
25 40% en peso de carbono y una cantidad total de los elemen-
tos metálicos más adelante expuestos suficiente para dotar
al producto vaciado en estado fundido de, por lo menos, el
contenido mínimo en carbono libre y el mínimo contenido -
analítico en sustancia formadora de carburos metálicos que
se especifica en los dos párrafos precedentes, (2) una can-
30 tidad del primer grupo de elementos metálicos especifica-

344384

23



1 dos en el siguiente párrafo, suficiente para dotar al pro-
ducto vaciado en estado fundido de un 10% en peso, por lo
menos, de contenido analítico de aquellos elementos, (3)
oxígeno y/o nitrógeno limitados de manera que el producto
5 vaciado en estado fundido contenga un total de sólo el 0 al
15% en peso, analíticamente, de ambos, pero sin exceder -
ninguno de ellos individualmente del 10%, y (4) un resto,
si lo hay, limitado a proporcionar del 0 al 5% en peso, -
analíticamente, de otros elementos extraños o impurezas en
10 el producto. Finalmente, la masa fundida es vertida en un
molde para formar una pieza de fundición de la estructura
y composición anteriormente definidas. Se supone que la so-
lidificación y enfriamiento relativamente más rápidos re--
sultantes del procedimiento de fundición (a diferencia de
15 la solidificación y enfriamiento más lentos que se produci-
rían formando in situ una gran masa o producto monolítico
comercial dentro del recipiente del horno en el que se rea-
lizó la fusión) son los causantes, al menos en parte, de -
la estructura única de cristales de carburos metálicos orien-
20 tados de manera sustancialmente irregular, que se forman -
con una intertextura irregular y discontinua de carbono li-
bre entremezclado y entrelazado con aquéllos. Tales nuevos
resultados contrastan con la conocida formación, mediante
25 solidificación in situ de materiales tales como composicio-
nes de carburo de boro-carbono, de cuerpos desmenuzables -
que contienen un esquema abrumadoramente laminar de plaqui-
tas de carbono libre intergranularmente entre cristales de
carburos (alargados y paralelos) altamente orientados.

30 La sustancia analítica formadora de carburos metá-
licos puede estar compuesta de uno o más elementos metáli-

- 6 -
344384

29



1 cos que seguidamente se describirán. Cuando sólo se emplea
un elemento metálico simple para formar los cristales de -
carburo, este elemento es seleccionado entre el grupo con-
sistente en titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, -
5 tantalio, cromo, molibdeno y tungsteno. También puede em-
plearse cualquier mezcla de dos o más de los anteriores me-
tales para formar una o más fases de carburos metálicos, -
dependiendo del grado de mutua solubilidad en solución só-
lida de uno de tales carburos en el otro carburo o carbu-
10 ros. Asimismo, la sustancia analítica formadora de carbu-
ros metálicos puede estar compuesta de mezclas que compren-
dan uno o más cualesquiera del grupo anteriormente descri-
to de metales, más un elemento metálico; por lo menos, se-
leccionado entre un segundo grupo consistente en silicio,
15 manganeso, hierro, cobalto y níquel, siempre que el conte-
nido de los metales del primer grupo no sea inferior al 10
% en peso de la pieza de fundición total ni inferior al -
contenido en peso del segundo grupo de elementos metálicos.
En el caso de estas últimas mezclas, se formarán también -
20 una o más fases de carburos metálicos, dependiendo del gra-
do de mutua solubilidad en solución sólida de un carburo -
en el otro carburo o carburos.

Los componentes analíticos discrecionales permisi-
bles en las piezas de fundición según la presente inven- -
25 ción pueden clasificarse como diluentes y/o impurezas. El
oxígeno y el nitrógeno se clasifican aquí como diluentes,
aunque en algunos casos pueden considerarse en cierto modo
como impurezas, mientras que en otros casos pueden conside-
rarse como aditivos deseables. Cada uno de los elementos -
30 oxígeno y nitrógeno no deberá exceder analíticamente del



344384

1 10% en peso de la pieza de fundición y la suma total de -
oxígeno más nitrógeno no deberá exceder analíticamente del
15% en peso de aquélla. La pieza de fundición puede conte-
ner también analíticamente otros elementos, hasta un 5% en
5 peso, como impurezas. Tales impurezas resultarán comúnmen-
te del uso de materias primas menos puras y pueden incluir
elementos tales como aluminio, metales alcalinos, metales
alcalino-térreos, metales de tierras raras, azufre y fósfo
ro.

10 A diferencia del material totalmente a base de car-
buro de silicio, el material refractario de la presente in-
vención puede fundirse fácilmente sin la excesiva sublima-
ción que tiene lugar cuando se intenta fundir carburo de -
silicio. Esto se debe a las características de presión de
15 vapor sustancialmente inferiores de los materiales de car-
buro empleados en esta invención. Las materias primas se--
rán preferiblemente una mezcla del adecuado carburo metáli-
co y carbono o grafito o una mezcla del adecuado metal y/u
óxido metálico con una cantidad excesiva de carbono, para
20 formar el correspondiente carburo y carbono libre (grafito).
Estas mezclas pueden fundirse en un horno convencional de
arco eléctrico empleando electrodos de grafito o en un hor-
no de fusión por inducción eléctrica empleando un revesti-
miento o recipiente de grafito. A fin de evitar una excesi-
25 va oxidación de la carga por el aire ambiente, deberán -
adoptarse medidas adecuadas para cubrir el material de la
carga durante toda la operación de calentamiento, por ejem-
plo manteniendo una atmósfera neutra o reductora en contac-
to con la superficie superior expuesta de la carga o dispo-
30 niendo una corona o cubierta adecuada de ajuste suelto so-

344384

23



1 bre la abertura superior del horno. Es preferible mezclar
previamente el material de la carga antes de su introduc--
ción en el horno y, cuando se empleen mezclas que conten--
gan el metal y/u óxido metálico, se ha comprobado la nece--
5 sidad de aglomerar la mezcla de la carga en pastillas an--
tes de su carga en el horno. Sin esta previa aglomeración,
tiene lugar una incompleta reacción y segregación, quedand--
do en la masa fundida una excesiva cantidad de óxidos y me--
tal libre. Las pastillas deberán calentarse a una tempera--
10 tura suficiente para que la reacción forme el carburo, pe--
ro insuficiente para causar fusión, a fin de economizar so--
bre la cantidad de energía eléctrica usada y reducir al mí--
nimo el grado de volatilización de los materiales de las -
cargas. Cuando han cesado sustancialmente el desprendimien--
15 to de gases y el flameado, se funden los materiales de la
carga de la forma habitual en que lo son las mezclas de -
las cargas iniciales de carburo y carbono para formar una
masa fundida que contiene una masa circundante de materia--
les sin reaccionar como revestimiento protector para evitar
20 la contaminación del baño fundido. Parte del contenido car--
bónico del producto fundido se obtiene de los electrodos -
de grafito o del revestimiento de grafito y, por consiguien--
te, la cantidad empleada de carbono en la mezcla de la car--
ga se mantiene inferior a la cantidad total de carbono ne--
25 cesaria para formar la particular composición deseada. No
puede especificarse ninguna regla precisa de proporciona--
miento, pues la cantidad de carbono de una u otra fuente -
variará según factores tales como tiempo, temperatura, etc.
En cualquier caso, el adecuado proporcionamiento puede de--
30 terminarse fácilmente por los expertos en el arte mediante



344384

1 una mínima experiencia de ensayo.

5 Después de que se ha formado una adecuada cantidad de material de carga fundido, se vierte la masa fundida en un molde de grafito rodeada de manera convencional de polvo de recocción, tal como polvo de alúmina, coque pulverizado, etc., dejándose solidificar en aquél para formar una pieza de fundición monolítica de material refractario vaciado en estado fundido, en forma igual a la cavidad del molde. Este procedimiento produce una solidificación relativamente rápida que da lugar a unos cristales de carburo configurados de manera sustancialmente irregular, que están orientados irregularmente (es decir, por lo menos un 40% en peso de los cristales) y que son de un tamaño granular relativamente de medio a fino. El carbono libre (que en muchos casos es grafito cristalino) forma un esquema entretete

10 jido irregular y discontinuo o intertextura que se entremezcla con los cristales de carburo. En muchos casos, el carbono libre o grafito se unen de manera entrelazada que es típica sólo del material refractario vaciado en estado

15 fundido.

20

Los siguientes ejemplos ilustrarán mejor la práctica de la invención.

Ejemplo I

25 Se preparó una primera muestra a partir de una mezcla de carga compuesta de un 50% en peso de titanio y un 50% en peso de negro de carbono. El producto de la muestra vaciada en estado fundido presentaba un análisis de fases del 54,1% en peso de TiC y 45,9% en peso de grafito libre. Esta muestra fué sometida a 50 ciclos en el ensayo de choque térmico, tal como más adelante se expone, sin ningún

30

344384



1 agrietamiento sustancial.

Ejemplo II

5 Se preparó una segunda muestra a partir de una mezcla de carga compuesta de un 27% en peso de zirconio, 65% en peso de negro de carbono y 8% en peso de boro. El producto de la muestra vaciada en estado fundido presentó un análisis de fases consistente en el 12% en peso de ZrC , 3% en peso de ZrB_2 y 85% en peso de grafito libre. El análisis químico calculado de esta muestra era del 29,6% en peso de zirconio, 1,2% en peso de boro y 69,2% en peso de carbono. La pequeña cantidad de fase ZrB_2 de boro analítico - en la muestra entra dentro del resto permisible del 0 al 5% en peso de otros constitutivos permitidos por la definición de nuestra invención. Esta muestra fué sometida al ensayo de ciclos de choque térmico más adelante expuesto. La muestra pasó por 40 ciclos sin ningún sustancial agrietamiento por choque térmico; sin embargo, una pieza muy pequeña resultó desprendida de la muestra al término de cada uno de los ciclos nº. 20, 21 y 23. Estas pequeñas piezas - no parecían ser claramente resultado de choque térmico, sino de la considerable oxidación producida en la muestra. - Después del ensayo de 40 ciclos, se observó que la muestra se había desgastado en un grado sustancial, debido a oxidación. No obstante, este experimento demostró que tal muestra podía resistir el choque térmico durante 40 ciclos sin ningún fallo sustancial debido solamente a tensiones de choque térmico.

Ejemplo III

30 Se formó una tercera muestra de una mezcla de carga del 40% en peso de cromo y 60% en peso de negro de car-



1 bono. Aunque no hemos podido obtener un análisis de fases
 o químico del producto de la muestra vaciada en estado fun-
 dido, se ha determinado, que aquélla contenía las siguien-
 tes fases cristalinas: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 y más del 40% en peso
 5 de grafito libre. Esta muestra fué sometida también al mis-
 mo ensayo de ciclos de choque térmico de los anteriores -
 ejemplos y se observó que resistía 40 ciclos sin ningún fa-
 llo detectable. Esta muestra no experimentó ninguna oxida-
 ción apreciable y de hecho había cambiado muy poco desde -
 10 el comienzo al fin del ensayo.

Los anteriores ejemplos se exponen en forma tabu-
 lar en la Tabla I.

Tabla I

15	Nº.	Composición de la mezcla de la carga	Análisis de fases	% de cor te de es coria	% de corte de Fe	Ciclos de choque tér- mico
	1	50% Ti, 50% C	54,1% TiC 45,9% G	--	--	50
	2	27% Zr 65% C 8% B	12% ZrC 3% ZrB ₂ 85% G			40
20	3	40% Cr 60% C	Cr_3C_2 Cr_7C_3 40% G			40

25 En la anterior tabla, "Cr" representa grafito li-
 bre.

La resistencia al choque térmico, muy superior, de
 los anteriores ejemplos, se ensayó cortando de la pieza -
 de fundición una muestra de 1 x 3/4 x 1/2 pulgadas (25,4 x
 30 19,05 x 12,70 mm.) aproximadamente, calentando la muestra



1 a 1800°C y dejando caer luego ésta en agua a temperatura -
ambiente. Este procedimiento constituye un ciclo de este -
severo ensayo. En el caso del ejemplo I, el ciclo de ensayo
se repitió 50 veces sin que se produjera ninguna fractura
5 detectable por choque térmico. Las muestras preparadas de
acuerdo con los ejemplos II y III fueron sometidas a ensa-
yo similar, sin ninguna fractura apreciable por choque tér-
mico.

En resumen, el Primer Certificado de Adición que -
10 se solicita, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 317.366 por "Mejoras relacionadas con la fa--
bricación de una pieza de fundición refractaria vaciada en
15 estado fundido", caracterizadas por consistir esencialmen-
te en un 40% en peso, por lo menos de carbono libre en for-
ma de esquema irregularmente entretejido o entremezcla en-
treverada y entrelazada con cristales de carburos metáli--
cos orientados de manera sustancialmente irregular, com- -
20 prendiendo dicha pieza de fundición analítica y esencial--
mente: (1) más del 40% en peso de carbono; (2) por lo me--
nos el 10%, y preferiblemente el 20% en peso, de sustancia
formadora de carburos metálicos seleccionada entre el gru-
po consistente en titanio, zirconio, hafnio, vanadio, nio-
25 bio, tantalio, cromo, molibdeno, tungsteno, mezclas del ci-
tado primer grupo de metales solos y mezclas de dicho pri-
mer grupo de metales y por lo menos un elemento metálico -
del segundo grupo, seleccionado entre el grupo consistente
en silicio, manganeso, hierro, cobalto y níquel, siempre -
30 que el contenido de los metales del citado primer grupo no

344384

23



1 sea inferior al 10% en peso ni inferior al contenido en pe
so del referido segundo grupo de elementos metálicos; (3)
del 0 al 15% en peso de un diluyente, por lo menos, seleccio
5 nado entre el grupo consistente en no más del 10% en peso
de oxígeno y no más del 10% en peso de nitrógeno; y (4) un
resto, si lo hay, del 0 al 5 % en peso de impurezas.

2. Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 317.366 según la reivindicación 1, caracteri-
zadas por el hecho de que la cantidad de carbono libre es
10 del 40 al 85% en peso de grafito.

3. Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 317.366 según las reivindicaciones 1 ó 2, ca-
racterizadas por el hecho de haber del 27 al 50% en peso -
de sustancia formadora de carburos metálicos.

15 4. Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 317.366, que comprenden el calentamiento en -
un horno de materias primas que incluyen una fuente de car
bono en contacto con material formador de carburos metáli-
cos y/o el carburo del mismo, siendo dicho material metal
20 elemental, aleación y/u óxido de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr,
Mo, W ó mezclas de este primer grupo de elementos metáli-
cos o mezclas del citado primer grupo de elementos metáli-
cos con los de un segundo grupo que comprende Si, Mn, Fe,
Co y/o Ni, efectuándose el calentamiento para fundir una -
25 sustancial cantidad de las materias primas y causar una -
reacción entre cualquier material formador de carburos me-
tálicos presente y el carbono, estableciéndose de tal mane
ra las proporciones de las materias primas, el control de
la atmósfera en contacto con ellas y el tiempo y temperatu
30 ra de calentamiento, que la masa fundida contenga una can-

344384

23 A



1 tidad de carbono y de los citados elementos metálicos sufi-
 ciente para dotar al producto vaciado y fundido de un 40%
 en peso, por lo menos, de carbono libre y un 10% por lo me-
 nos, y preferiblemente un 20% en peso, analíticamente, de
5 todos los elementos metálicos antes mencionados, siendo el
 total del citado primer grupo de elementos metálicos un 10%
 en peso, por lo menos, de la pieza de fundición, y de tal
 manera también que el producto vaciado y fundido contenga
 adicionalmente sólo del 0 al 15% en peso de oxígeno y/o ni-
10 trógeno, en cuyo porcentaje el oxígeno y el nitrógeno, in-
 dividualmente, no pasan del 10% en peso, y un resto limita-
 do al 0 al 5% en peso de otros elementos extraños o impure-
 zas; y el vertido de la masa fundida en un molde para for-
 mar una pieza de fundición en la que por lo menos un 40% -
15 en peso de carbono libre se entremezcla y entrelaza con -
 cristales de carburos metálicos orientados de manera sus-
 tancialmente irregular.

 5. Se reivindica por último como objeto sobre el -
 que ha de recaer el Primer Certificado de Adición que se -
20 solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
 PRINCIPAL Nº. 317.366 POR: "MEJORAS RELACIONADAS CON LA FA-
 BRICACION DE UNA PIEZA DE FUNDICION REFRACTARIA VACIADA EN
 ESTADO FUNDIDO".

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

Madrid, 23 de Agosto 1.967

BERNARDO UNGRIA

P. P.