

20



P - 36.160

File 3459

**Memoria descriptiva**

**344847**

**para solicitar PATENTE DE INVENCION**

**por 20 años**

**a nombre de FMC CORPORATION**

**entidad / ~~de personalidad~~ norteamericana**

**con domicilio en 1105 Coleman Avenue, San José, California,  
Estados Unidos de América**

**por: "UN METODO DE FABRICAR UN ARTICULO CONFORMADO"**

**(Clase Internacional C22c)**

20.9.67

- 1 -



Esta invención se refiere a artículos conformados fabricados con un metal o aleación metálica de punto de fusión relativamente bajo reforzado por incorporación en el mismo de un tanto por ciento muy pequeño de fibras microcristalinas de un crisotilo modificado químicamente, y a los métodos de fabricar dichos artículos.

Tal como se utiliza en la Memoria, la expresión "punto de fusión relativamente bajo" quiere decir inferior a aproximadamente 1575°C, y, como se indica más adelante, se cree que la invención tiene su mayor utilidad en relación con metales y aleaciones que tienen puntos de fusión inferiores a aproximadamente 675°C. Algunos ejemplos de metales que tienen puntos de fusión inferiores a 675°C son el aluminio, magnesio, estaño, cinc y plomo. El aluminio es un metal particularmente adecuado para la aplicación de esta invención, y, por consiguiente, sera descrita más específicamente en relación con ese metal. Sin embargo, ha de entenderse que las técnicas que más adelante se describen en la Memoria son aplicables a otros metales y aleaciones de punto de fusión relativamente bajo, incluyendo el cobre, que tiene un punto de fusión superior a 675°C pero inferior a 1575°C. Muchos metales de bajo punto de fusión tienen una extensibilidad o ductilidad más bien baja, así como baja resistencia al impacto. Estas propiedades pueden ser mejoradas en algunos casos cuando los metales están aleados con otros metales, pero incluso en este caso, no son tan elevadas como pueden desearse para ciertos usos. Se ha comprobado ahora que la resistencia al impacto y la ductilidad, así como la resistencia a la tracción, de los artículos for-



mados de metales y aleaciones de bajo punto de fusión, pueden ser aumentadas sustancialmente incorporando al metal o aleación una cantidad muy pequeña de un silicato mineral modificado químicamente recientemente desarrollado, cuya naturaleza será explicada a continuación.

El crisotilo modificado químicamente es un material único de silicato mineral coloidal microcristalino, y se describe en las solicitudes norteamericanas, también en tramitación, de Nº de serie 331.293, presentada el 16 de septiembre de 1966, y de Nº de serie 331.294, presentada el 16 de septiembre de 1966, en nombre de Orlando A. Battista, uno de los coautores de la presente invención. En estas solicitudes se indica que el amianto de fibras relativamente largas es, ventajosamente, modificado químicamente y después desintegrado mecánicamente para obtener el producto deseado. En el tratamiento químico, los materiales que causan el cambio deseado en la composición química constan esencialmente de cualquier ácido o sal ácida. La operación de modificación química puede controlarse por medio de combinaciones variables de ión H, temperatura, tiempo y/o presión, así como por la severidad de la desintegración mecánica durante la operación de digestión. No obstante, los mejores resultados se obtienen por tratamiento a temperaturas elevadas, preferiblemente la temperatura de reflujo del agente de tratamiento particular empleado, en suspensión acuosa a un contenido de sólidos más bien bajo. Por ejemplo, puede emplearse ácido clorhídrico 0,2 N para tratar crisotilo, a un contenido de sólidos de aproximadamente 5%, durante 1/2 a 4 horas a reflujo. Este tratamiento produce un cambio óptimo

344847



en la relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ , elevándola hasta aproximadamente 1,21. El uso de un digestor a presión para permitir la digestión bajo presión permite una reducción en el tiempo de tratamiento para efectuar un cambio hasta la relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  óptima.

En el tratamiento inicial, se han obtenido resultados satisfactorios con ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, una mezcla acetilante que consta de ácido acético, anhídrido acético, y trazas de ácido sulfúrico, y ácido fosfórico. Es importante que la concentración de ácido sea controlada adecuadamente. Por ejemplo, un ácido sulfúrico 0,4 normal a reflujo separará, de una mezcla al 5%, excesivo óxido de magnesio en cinco minutos, causando un cambio excesivo en la relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ , juntamente con una rápida pérdida de rendimiento. Por el contrario, una mezcla acetilante de 600 ml. de ácido acético, más 110 ml. de anhídrido acético, más 3 ml. de ácido sulfúrico concentrado puede usarse con seguridad, siempre que se provea un buen control para evitar que la reacción sobrepase el rendimiento y la relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  deseados, incluso después de una hora.

Por consiguiente, se prefiere un ácido diluído, y particularmente a un contenido de sólidos de aproximadamente 5%; una disolución de ácido clorhídrico de una concentración de 0,2 normal a presión atmosférica es casi óptima desde el punto de vista de conseguir una reacción completa en un breve período de tiempo sin el peligro de una pérdida demasiado grande de producto, y sin apartarse demasiado de la capacidad de producir dispersiones acuosas estables del mismo. A contenidos superiores de sólidos,

344847



la concentración de ácido clorhídrico ha de ser ajustada  
consiguientemente para obtener la relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  desea-  
da en el producto final. Para los fines de la presente  
invención, la relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  conseguida por medio del  
5 tratamiento químico ha de estar comprendida entre 1,05  
y 1,30 en peso.

Después del pretratamiento químico, el crisotilo  
modificado es filtrado y desintegrado mecánicamente di-  
rectamente en presencia de las aguas madres conservadas  
10 del tratamiento de digestión, utilizando una acción de  
cizallamiento, como por ejemplo en un mezclador Waring u  
Osterizer, un disolvedor Cowles, un Rietz Extractor, y ti-  
pos similares de equipo de cizallamiento mecánico. Un pro-  
cedimiento preferido es llevar a cabo el pretratamiento  
15 químico simultáneamente con la desintegración mecánica.  
Normalmente, el producto es lavado hasta un contenido de  
cloruro de aproximadamente 0,10% o menos cuando se utili-  
za  $\text{ClH}$ , antes de su secado y empaquetado.

Es de la máxima importancia combinar una opera-  
20 ción de pretratamiento químico óptimo con la desintegra-  
ción mecánica apropiada para producir las partículas desea-  
das, coloidales, microcristalinas y básicas de tamaño sub-  
micrónico, siendo las dimensiones preferidas de estas par-  
tículas submicrónicas del orden de 200-300 Angstroms de  
25 diámetro y 2000-5000 Angstroms o más de longitud. La de-  
sintegración mecánica del crisotilo modificado química-  
mente se requiere hasta el momento en que al menos apro-  
ximadamente el 10% del producto desintegrado mecánicamen-  
te comprende partículas de menos de una micra en todas  
30 las dimensiones, y preferiblemente hasta que comprende un



20%, o incluso mucho más, de partículas con una dimensión máxima en todas las direcciones de menos de una micra o micrón. Los productos resultantes formarán dispersiones y geles estables con agua y otros líquidos polares en concentraciones del orden de un pequeño tanto por ciento. De otro modo, no pueden formarse dispersiones y geles estables con crisotilo natural.

Antes del tratamiento de modificación química anterior, el crisotilo puede ser abierto primeramente sometiéndolo a una acción mecánica con o sin la presencia de sulfóxido de dimetilo. O bien, como otro modo de hacerlo, el crisotilo modificado por ácido es desgastado mecánicamente en presencia del sulfóxido de dimetilo. Se ha comprobado que, cuando las fibras de amianto descritas anteriormente son maceradas o embebidas en sulfóxido de dimetilo (DMSO) y puestas en suspensión para permitir una humectación uniforme de las fibras por el sulfóxido de dimetilo, tiene lugar una rotura mecánica mucho más eficiente del crisotilo hasta partículas submicrónicas. La dispersión de la suspensión, con la consiguiente liberación de fibrillas individuales o fragmentos fibrilares, respectivamente, puede ser ayudada por tratamiento de la suspensión en DMSO en un dispositivo simple formador de pasta, tal como una batidora o un refinador Bauer, para proporcionar la acción mecánica apropiada deseada. Después del tratamiento mecánico, el DMSO en exceso es separado del amianto abierto, por ejemplo por medio de una centrifugadora, un filtro, o rodillos prensadores, y se quita el DMSO del amianto por lavado. Si se desea, es satisfactorio llevar a cabo la operación de modificación

344847



química en presencia de DMSO, y simultáneamente con la operación de desintegración mecánica, seguida de lavado y secado.

5 Aunque el tratamiento preferido para embeber o poner en suspensión el amianto es utilizar DMSO no diluído, puede hacerse la dilución con agua o cualquier disolvente miscible. El DMSO, tanto no diluído como diluído, puede también volverse a utilizar para los tratamientos de maceración y/o suspensión, siempre que no haya  
10 evidencia de que es alterado químicamente de modo significativo durante las operaciones de imbibición o suspensión.

Utilizando temperaturas elevadas puede aumentarse la velocidad de dispersión de las fibrillas, aunque se  
15 prefieren temperaturas de trabajo del orden de 100 grados centígrados o menos. Usualmente son adecuados tiempos de imbibición o suspensión de aproximadamente 60 minutos, aunque en algunos casos pueden ser deseables tiempos mucho más largos, según el grado de compacidad natural de  
20 las agregaciones de fibrillas. En tanto en cuanto el tiempo y la temperatura no sean críticos, pueden ser variados según la conveniencia del operario.

Se ha indicado que el tratamiento químico con ácido quita algo del óxido de magnesio del crisotilo y  
25 aumenta la relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ . Esta separación de óxido de magnesio altera el carácter superficial del crisotilo, de ser relativamente liso y uniforme a ser picado, cavitado y rugoso, y se cree que esta superficie rugosa contribuye a dar una buena unión mecánica entre el crisotilo  
30 modificado químicamente y el metal en el que se incorpora

**344847**



según la presente invención. Utilizando el método de adsorción de nitrógeno descrito por S.N. Nelsen y S.T. Eggertsen en Analytical Chemistry, volumen 30, páginas 1387-1390 (1958), se ha comprobado que un crisotilo natural que tiene una relación de  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  de 0,99 tiene un área superficial de entre 20 y 30 metros cuadrados por gramo ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Esto es después de convertir en fibras el material por molienda y después de la separación de sedimentos y componentes distintos del amianto por clasificación por aire. Cuando este mismo crisotilo es tratado como se ha explicado anteriormente para aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  hasta 1,15 y es desintegrado mecánicamente, se comprobó que tenía un área superficial de entre 65 y 75  $\text{m}^2/\text{g}$ , medida por el método de adsorción de nitrógeno. Cuando el tratamiento químico era tal que se aumentaba la relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  hasta 1,20, se comprobó que el área superficial se encontraba entre 80 y 90  $\text{m}^2/\text{g}$ . Este gran aumento del área superficial se considera una indicación de la presencia de cavidades y otras irregularidades. El crisotilo Shabani, procedente de Sudáfrica tiene, en su estado natural, una relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  de algo más de 1,05 (realmente aproximadamente 1,057), y este valor se encuentra dentro del intervalo expuesto anteriormente. Pero este crisotilo, en ausencia de un tratamiento con ácido tal como el explicado en la presente Memoria, tiene una superficie relativamente lisa y uniforme, y sin tratamiento químico no es satisfactorio para llevar a cabo la presente invención.

El crisotilo microcristalino, coloidal, modificado químicamente, en el que al menos aproximadamente el 10%

344847



de las partículas son de tamaño submicrónico descrito anteriormente, es el material que, según la presente invención, se añade a aluminio, magnesio, cinc, estaño, plomo, cobre, u otros metales o aleaciones metálicas de punto de fusión, relativamente bajo, para mejorar la resistencia al impacto, la ductilidad o extensibilidad y/o la resistencia a la tracción de los artículos conformados hechos de tales metales. Aunque para la presente invención es esencial que al menos aproximadamente el 10% de las partículas del crisotilo modificado sean de tamaño submicrónico, es deseable disponer de mayores tantos por ciento de partículas de tamaños inferiores a un micrón, y de hecho, lo más deseable sería que todas las partículas fueran de tamaño inferior a un micrón. La razón del empleo de un producto con abundancia de pequeñas partículas inferiores a un micrón es que es esencial la distribución homogénea del crisotilo modificado en el metal.

Se ha mencionado anteriormente que la invención tiene su más útil aplicación en relación con metales y aleaciones que tienen un punto de fusión inferior a aproximadamente 675°C, y esto se debe a que la mayor parte de los métodos de fabricar artículos metálicos implican elevar la temperatura del metal hasta muy cerca de su punto de fusión. A 700°C aproximadamente, el crisotilo modificado químicamente pierde su agua de hidratación, y por consiguiente puede perder algo de resistencia. No obstante, el crisotilo modificado químicamente no funde a menos de aproximadamente 1550°C, y puede ser utilizado eficazmente con metales que tienen puntos de fusión que varían hasta aproximadamente 1550°C. De hecho, en algunos casos es dese-

344017



ble calentar el crisotilo modificado hasta aproximadamen-  
te 700°C, para expulsar deliberadamente el agua de hidra-  
tación, y permitir así la producción de elevados tanto  
por ciento de partículas de tamaño submicrónico. Estas  
5 partículas pueden ser incorporadas después a metales que  
tienen puntos de fusión inferiores a aproximadamente 675°C,  
así como a metales tales como el cobre, que tienen puntos  
de fusión entre 675°C y 1550°C.

Se ha comprobado que una varilla de aluminio  
10 extruída que contiene 1,0% en peso del crisotilo modifi-  
cado químicamente, en el que al menos el 10% de las partí-  
culas eran filamentos de una longitud de menos de un mi-  
crón, tenía un alargamiento en el punto de rotura de  
aproximadamente 25-35% o más, en comparación con un alar-  
15 gamiento en el punto de rotura de aproximadamente 5-10%  
de una varilla de control de un aluminio comercialmente  
puro. La resistencia a la tracción, tanto de la muestra  
como del control, era de aproximadamente 1547 kg/cm<sup>2</sup>.

Estirando la muestra para reducir su extensibilidad hasta  
20 la del control, puede aumentarse notablemente la resisten-  
cia a la tracción de la muestra. Cuando un mayor tanto  
por ciento de las partículas del crisotilo modificado son  
de tamaño submicrónico, se puede utilizar solamente un  
0,1% de este material y conseguir mayores resistencias  
25 a la tracción y alargamientos por tracción. Este material  
híbrido de aluminio tiene una utilidad muy amplia, siendo  
una de sus aplicaciones su empleo como alambre. Pueden  
conseguirse una resistencia a la tracción y/o alargamiento  
considerablemente mayores utilizando el crisotilo modifi-  
30 cado con mayores tantos por ciento de partículas de tamaño



submicrónico.

El aluminio que contiene el crisotilo modificado puede ser transformado por métodos convencionales, como por extrusión bajo calor y presión, o por técnicas de metalurgia de polvo (pulvimetalurgia). Con el empleo del  
5 crisotilo modificado es posible también producir un aluminio espumado, en cuyo caso ha de añadirse una proporción relativamente grande, por ejemplo hasta aproximadamente 40%, del crisotilo modificado. Por calentamiento por inducción, el artículo, que puede haber sido conformado por  
10 extrusión por ejemplo, es calentado interiormente rápidamente hasta una temperatura superior a aquella en que el crisotilo pierde su agua de hidratación; ésta es puesta en libertad en forma de vapor, proporcionando vapor de  
15 agua que crea pequeñas cavidades en la estructura. Enfriando rápidamente el artículo, el gas es atrapado en el interior de las cavidades, dando así un producto espumado o celular, que tiene una densidad aparente excepcionalmente baja.

20 La forma de incorporar el crisotilo modificado químicamente en el aluminio u otro metal es un aspecto importantísimo de esta invención. Cuando se alean metales con otros metales, es corriente utilizar temperaturas tales que ambos metales, o todos los que intervienen, se  
25 encuentren en un estado flúido, con lo que pueden ser mezclados homogéneamente entre sí. No obstante, en el caso de la presente invención, en la que se prefiere que el crisotilo utilizado en forma fibrosa o de filamento se evita la fusión de las partículas coloidales de crisotilo a temperaturas de 1575°C o superiores. Para in-  
30

344847



corporar el crisotilo modificado en forma de filamentos en el metal, se intentó dispersar el crisotilo en estado seco en toda la masa del metal agitándolo en el metal fundido, teniendo el metal un punto de fusión inferior al del crisotilo, como se ha indicado anteriormente. No obstante, este recurso demostró ser infructuoso, porque la tensión superficial del metal impedía la humectación de los filamentos de crisotilo, con el resultado de que estos últimos permanecían siempre en la superficie de la masa fundida, por muy vigoroso que fuera el mezclado físico.

Como se ha dicho, es esencial la distribución uniforme u homogénea del crisotilo modificado en toda la masa del metal. Esto puede conseguirse en un grado razonable mezclando el crisotilo, con o sin su agua de hidratación, en forma seca, con un polvo seco del metal. Esta mezcla pulverulenta es sometida después a una presión elevada para formar un artículo tal como un tarugo o tocho, que puede ser extruído a través de una boquilla, bajo calor y presión, para formar un objeto alargado que tiene una sección transversal que corresponde a la forma de la abertura de la boquilla. En lugar de extruir el artículo en polvo comprimido, puede ser sinterizado para endurecerlo y darle mayor cohesión. Si se desea, puede ser incorporado un lubricante en el polvo, y de este modo puede formarse un cojinete sinterizado auto-lubricante.

Se ha comprobado que puede obtenerse mejor homogeneidad y un mayor aumento en la resistencia si la mezcla en polvo seca se prepara de la manera que a continuación se explica. Como se ha dicho anteriormente, cuando

344847



al menos aproximadamente el diez por ciento de las partículas del crisotilo modificado químicamente son de tamaño submicrónico en todas las dimensiones, puede formarse una dispersión coloidal. Según el método preferido de llevar a  
5 cabo la presente invención, se forma esta dispersión coloidal, y a ésta se le añade el metal o aleación en forma pulverulenta. La mezcla es agitada después para dar una mezcla homogénea, o bien la agitación puede llevarse a cabo a medida que se añade gradualmente el polvo metálico. La  
10 mezcla es secada después para obtener la mezcla pulverulenta seca que es tratada de la forma anteriormente explicada.

Para mejorar la unión entre los filamentos de crisotilo modificado y el metal, los filamentos pueden ser  
15 provistos de un recubrimiento metálico por métodos muy conocidos, tales como una deposición por vacío o un procedimiento de precipitación. Alternativamente, puede darse a las partículas de crisotilo modificado un recubrimiento de una sal metálica, como por ejemplo fosfato ácido de aluminio o nitrato de aluminio, cuando los filamentos han de ser incorporados en aluminio o aleaciones de  
20 aluminio. Estas técnicas producen un recubrimiento de delgadez casi atómica, y de este modo el recubrimiento no aumenta apreciablemente el tamaño de los filamentos, ni  
25 interfiere con la distribución homogénea del crisotilo en el metal. Si el crisotilo coloidal ha de ser añadido a aluminio, otro ejemplo de un material de recubrimiento satisfactorio es alúmina coloidal, que tiene una carga superficial positiva, mientras que el crisotilo modificado  
30 químicamente lleva una carga negativa. Así, la alúmina que-

344847



da unica eléctricamente al crisotilo. La compatibilidad y  
humectabilidad de las partículas de silicato microcrista-  
lino coloidal con los metales son aumentadas notablemente  
por deposición de recubrimientos metálicos superficiales,  
5 variando el recubrimiento metálico preferido con cada com-  
posición híbrida.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en Estados Unidos de América el 9 de Septiembre  
de 1966 bajo el nº. 578.118 y el 7 de Agosto de 1967 bajo  
10 el nº. 658.057, se acoge a los beneficios del artículo 51  
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

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

1.- Un método de fabricar un artículo conformado  
que tiene una composición que consta esencialmente de una  
proporción principal de un metal o aleación metálica que  
20 tiene un punto de fusión inferior a aproximadamente 1575°C,  
preferiblemente inferior a aproximadamente 675°C, por ejem-  
plo aluminio, y una proporción menor de otra sustancia,  
caracterizado por formar una mezcla seca consistente en par-  
tículas de dicho metal o aleación metálica y de dicha otra  
25 sustancia que es un crisotilo que ha sido modificado quí-

344847

21.9.67

- 14 -

26 SEP. 1967



micamente para obtener una relación de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{MgO}$  de entre aproximadamente 1,05 y 1,30 en peso, y que tiene un área superficial, determinada por el método de adsorción de nitrógeno, de al menos  $65\text{m}^2/\text{g}$ , siendo al menos el 10%  
5 en peso del crisotilo modificado de tamaño submicrónico en todas las dimensiones, y prensar en frío la mezcla seca para formar el artículo conformado.

2.- Un método de fabricar un artículo conformado según la reivindicación 1, caracterizado por preparar una  
10 mezcla seca que consta de partículas de dicho metal o aleación metálica y dicho crisotilo, y comprimir en frío la mezcla seca para formar el artículo conformado.

3.- Un método según la reivindicación 2, caracterizado por recubrir las partículas de crisotilo modificado con una película de sal metálica antes de preparar la mezcla seca.  
15

4.- Un método según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado por extruir el artículo conformado bajo calor y presión, para fabricar y conformar además el artículo.  
20

5.- Un método según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado por sinterizar el artículo conformado.

6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2-5, caracterizado porque la mezcla seca es obtenida por medio de las operaciones de añadir las partículas metálicas a una dispersión coloidal del crisotilo modificado químicamente, agitar la dispersión para obtener una mezcla homogénea, y secar la mezcla.  
25

7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque el crisotilo modificado  
30

344247



cado químicamente constituye entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 40% del peso de la mezcla seca.

8.- Un método de fabricar un artículo conformado.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

26 SEP. 1967

P. A.

Alberto *[Handwritten Signature]*

344847

BPD/.

21.9.67

- 16 -