

351039



MEMORIA DESCRIPTIVA.  
=====

PATENTE DE INTRODUCCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 10 AÑOS.

OBJETO : "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION  
"DE COMPOSICIONES CERAMICAS ALUMINOSAS".

-----  
A nombre de : COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRO-CERAMIQUE.

Residente en : PARIS (Francia), 12 Rue de la Baume.

Nacionalidad : FRANCESA.



El presente invento concierne a composiciones cerámicas de altas características mecánicas y eléctricas tales como las empleadas en la fabricación de los aisladores y más particularmente a composiciones del tipo de la porcelana en las que se sustituye parcial o totalmente el cuarzo por la alúmina.

Las composiciones cerámicas de este género deben presentar aptitudes múltiples que corresponden a las exigencias de la fabricación y de la cocción, al mismo tiempo que deben asegurar a la pieza en estado cocido valores elevados de las características electromecánicas.

Entre estas aptitudes, las más importantes son la aptitud para la extrusión y calibrado, para el secado, al mismo tiempo que una buena cohesión en seco, una ancha meseta de cocción, una cierta insensibilidad a las variaciones de atmósfera del horno. El técnico trata de conciliar estas diferentes exigencias a veces contradictorias actuando particularmente sobre el origen de las materias primas y la granulometría. Es por ello, por otra parte, por lo que ciertas fórmulas expuestas en artículos o Patentes no son reproducibles o lo son mal fuera de estos datos muy precisos y no presentan a menudo interés pues estas composiciones son establecidas en consideración a una característica o a una condición, despreciando otros puntos de vista a los que una pasta debe satisfacer igualmente para que sea industrialmente utilizable.



Sin embargo, admitiendo resuelta del mejor modo la elección de estos datos, las cualidades de tal materia cerámica dependen de ciertas relaciones de los componentes mineralógicos y se admite generalmente que una cerámica aluminosa para fabricación de aisladores debe estar constituida en peso por:

- 30.- 15 a 45 % de alúmina calcinada
- 25 a 60 % de materias arcillosas
- 20 a 40 % de feldespato

cociendo tal composición generalmente de 1.100 a 1.400<sup>o</sup> C.

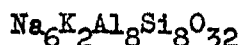
35.- Las arcillas utilizadas y los feldespatos contienen siempre un cierto porcentaje de cuarzo que se disuelve parcialmente en el feldespato fundido, pero una cierta parte del cual queda en estado cristalino en la pieza, provocando esfuerzos mecánicos localizados que rebajan las características mecánicas.

40.- Ciertos autores han preconizado sustituir total o parcialmente el feldespato por fundentes más ricos en alcalinos, de manera que se disuelva completamente el cuarzo libre de la composición cruda y en particular reemplazando el feldespato por la nefelina sienita.

45.- El feldespato tiene como fórmula general:

$KAlSi_3O_8$  para la ortoclasa o  $NaAlSi_3O_8$  para la albita. Prácticamente, el feldespato natural es una mezcla de estos minerales con adición de sílice.

50.- La nefelina sienita responde a la fórmula:



55.- Es decir, que la proporción relativa en alcalinos es mucho más importante y que este compuesto es pues susceptible de disolver el cuarzo libre mejorando las cualidades mecánicas de la pieza como lo han hecho notar ya numerosos autores



tanto para las composiciones aluminosas como para las composiciones más convencionales de porcelana o vitreas.

60.- La sustitución de  $\text{SiO}_2$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  endurece la pasta y todos los autores están de acuerdo en decir que para cocer estas composiciones en las mismas condiciones que las porcelanas usuales, es necesario utilizar fundentes más activos y en cantidad más importante.

65.- A partir de estas consideraciones, ha sido propuesto realizar composiciones cerámicas aluminosas para fabricar aisladores que tienen una fórmula mineralógica contenida en los límites siguientes:

- 15 a 45 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- 25 a 60 % de materias arcillosas y caolínicas.
- 20 a 40 % de fundentes que comprende principalmente feldespato y nefelina sienita.

70.- Ahora bien, la solicitante ha comprobado que estos porcentajes elevados de fundentes, no son necesarios, que tiene el inconveniente de disminuir la meseta de cocción por aparición del fenómeno de caldo, introducen una reducción de la resistencia a la flexión y a la deformación en caliente, lo que provoca deformaciones en curso de cocción. Además, la formación de una masa vitrea importante, rica en alcalinos, rebaja las propiedades eléctricas de la pieza.

75.- El presente invento tiene por objeto proporcionar composiciones cerámicas aluminosas que presentan características mejoradas.

80.- Tiene por objeto composiciones cerámicas aluminosas del tipo que contienen alúmina calcinada, materias arcillosas y caolínicas y fundentes, notable particularmente porque los fundentes utilizados contienen  $\text{TiO}_2 - \text{MnO}_2$ .

85.-



Ventajosamente la proporción en peso de los elementos  $TiO_2$  y  $MnO_2$  es de alrededor de un tercio de  $TiO_2$  por dos tercios de  $MnO_2$ .

90.- Según una característica del invento el contenido en peso de  $TiO_2 - MnO_2$  en el interior de la composición cerámica aluminosa está comprendido entre 0,5 y 4 %.

Conforme al invento la composición cerámica aluminosa contiene menos de 20 % de fundente.

95.- Según una forma de realización la composición cerámica aluminosa contiene:

- 15 a 45 % de alúmina calcinada.
- 30 a 60 % de materias arcillosas y caolínicas
- menos de 20 % de fundente, conteniendo éste en peso de 0,5 a 4 % (con relación a la composición cerámica) de

100.-  $TiO_2 - MnO_2$ .

Tal composición cerámica puede ser cocida en hornos usuales con temperaturas usuales, es decir, que va del reloj pirométrico (modelo Rhône Poulenc) 8 a 11 caído y presenta con relación a las composiciones correspondientes mineralógicamente, pero desprovistas de fundente  $TiO_2 - MnO_2$ , características mejoradas.

105.- Según otra característica del invento la relación del peso de las materias arcillosas al peso de las materias caolínicas presentes en la composición cerámica, es inferior a

110.- 1.

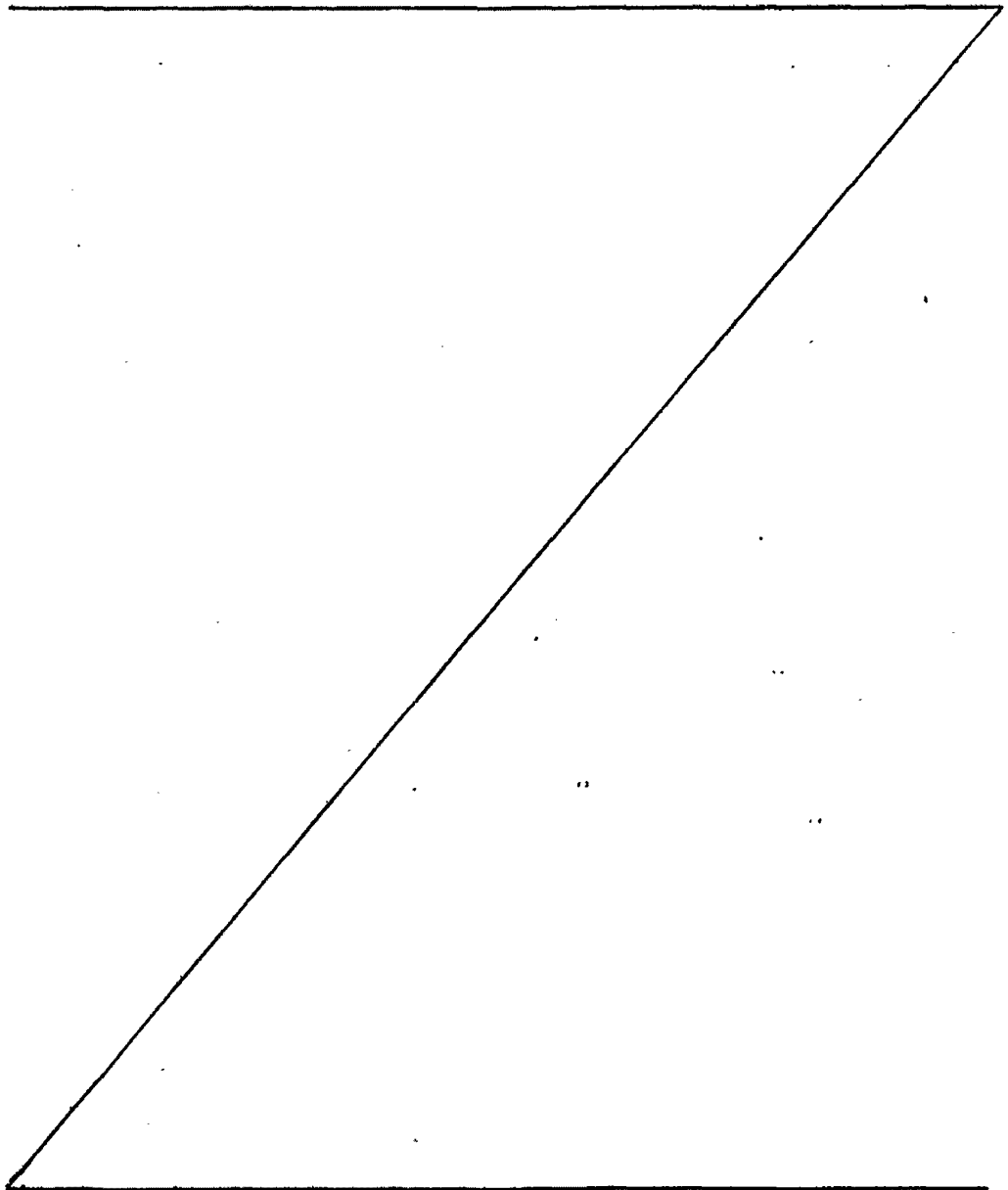
Tales composiciones cerámicas presentan ventajosamente características mecánicas elevadas unidas a aptitudes de conformación muy favorables.

115.- Se encontrarán en lo que sigue, a título ilustrativo y en ningún modo limitativo del invento, ejemplos de composi-



ciones cerámicas aluminosas que presentan las características conformes al invento.

120.- A título de información, sin que ello presente el menor carácter limitativo, se encontrará en lo que sigue un cuadro que da la composición de los compuestos utilizados con relación a las materias primas que contienen.





	pérdida en el fuego	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
125.-	Arcilla A	9,7	57,7	30,0	0,7	0,4	0,5	1,8	0,6
	Arcilla B	12,6	54,4	30,1	0,6	0,7	0,7	0,4	0,9
	Arcilla C	13,1	53,5	30,0	1,4	0,3	0,4	0,4	0,2
	Arcilla D	11,7	55,62	30,0	0,58	0,11	0,16	0,83	0,18
130.-	Caolín E	12,9	47,0	37,6	0,6	0,5	0,4	0,6	0,1
	Caolín F	12,7	48,1	36,4	0,9	0,6	0,5	0,9	0,1
	Feldespatos	0,2	65,4	19,1	0,4	0,3	0,1	11,5	3,1
	Nefelina sienita	0,6	61,2	21,0	0,3	0,1	-	5,8	11,0
135.-	Alúmina 1			99,2	teniendo 70% de esta alúmina una granulometría inferior a 5 $\mu$ y una superficie específica del orden de 4.000 a 4.500 cm <sup>2</sup> /g.				
140.-	Alúmina 2				teniendo el 75% de esta alúmina una granulometría inferior a 5 $\mu$ y una superficie específica del orden de 5.000 cm <sup>2</sup> /g.				

Ejemplo 1

	Alúmina 1	39%
145.-	Arcilla A	11,5%
	Arcilla B	8%
	Caolín E	25%
	Nefelina sienita	14,5%
	Fundente TiO <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub>	2%

150.- Esta composición tiene una resistencia a la flexión de 35 kg/cm<sup>2</sup>



en seco medida sobre un cilindro de diámetro 8 mm. entre apoyos distantes 60 mm. a una temperatura de 1102 C. Cocida en el horno de tunel industrial a los relojes 11 caído, 13 apenas inclinado, esta composición da una densidad de 2,76 g/cm<sup>3</sup>,  
 155.- resistencia a la flexión de 2.200 kg/cm<sup>2</sup> medida sobre probeta de diámetro 6 mm., longitud entre apoyos 25 mm. Convenientemente esmaltada, la misma probeta presenta una resistencia a la flexión de 2.760 kg/cm<sup>2</sup>.

Ejemplo 2

160.-	Alúmina 1	40%
	Arcilla C	15%
	Caolín F	26%
	Nefelina sienita	10%
	Feldespatos	7%
165.-	Fundente TiO <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub>	2%

La resistencia a la flexión en seco es de 50 kg/cm<sup>2</sup>. Cocida en el horno de tunel industrial a los relojes 8 enteramente caído, 9 tocando justo la base por su extremidad, se ha obtenido una densidad en estado cocido de 2,94, una resistencia a la flexión sobre barrita de diámetro 6 mm. de 2.425 kg/cm<sup>2</sup> y sobre barrita esmaltada 2.625 kg/cm<sup>2</sup>. La meseta de cocción de esta pasta es de dos relojes. Cocida en el horno de tunel industrial en atmósfera reductora se obtiene una resistencia sobre barrita desnuda de 2.620 kg/cm<sup>2</sup> y de 3.140 kg/cm<sup>2</sup> sobre barrita convenientemente esmaltada.  
 170.-  
 175.-

Ejemplo 3

180.-	Alúmina 2	30%
	Arcilla D	8%
	Arcilla E	13%
	Caolín F	30%



Nefelina sienita	8,5%
Feldespato	8,5%
Fundente $TiO_2MnO_2$	2%

185.- La resistencia a la flexión en seco es de 36 kg/cm<sup>2</sup>. Co- cida en las condiciones del ejemplo 2, se obtiene una densidad de 2,8 g/cm<sup>3</sup> y una resistencia a la flexión sobre barra de diámetro 6 mm. de 2.220 kg/cm<sup>2</sup> y en atmósfera reductora una resistencia a la flexión de 2.510 kg/cm<sup>2</sup> sobre barra desnuda y de 2.895 kg/cm<sup>2</sup> sobre barra esmaltada.

190.- Ejemplo 4

Alúmina 2	30%
Arcilla C	15%
Caolín F	36%
Nefelina sienita	8,5%
Feldespato	8,5%
Fundente $TiO_2MnO_2$	2%

195.- La resistencia a la flexión en seco es de 35 kg/cm<sup>2</sup>. En las condiciones de cocción idénticas a las precedentes, la densidad es de 2,84, la resistencia a la flexión sobre barra de diámetro de 6 mm. es de 2.160 kg/cm<sup>2</sup>.

200.- El porcentaje y la composición del elemento  $TiO_2MnO_2$  introducido conforme al invento, en la composición cerámica puede variar según el contenido de las materias primas en  $TiO_2$  o  $MnO_2$  de tal manera que se verifiquen las condiciones anteriormente indicadas, a saber un contenido comprendido entre 0,5 y 4 %. El empleo de  $TiO_2MnO_2$  tiene una acción específica no solamente en el descenso de la temperatura de cocción sino igualmente sobre la textura de la pieza.

205.- En efecto, si se considera una composición aluminosa de la misma composición química y muy próxima mineralógicamente,

210.-



por ejemplo la composición 5 siguiente:

	Alúmina l	40%
	Feldespató	24%
	Ball Clay	25%
215.-	Caolín F	11%

se obtiene sobre probeta y en las condiciones de ensayo expuestas anteriormente una resistencia mecánica superior a 2.200 kg/cm<sup>2</sup> sobre barrita desnuda y una densidad de 2,846. Ahora bien, la densidad de la composición según el ejemplo

220.- 2 es de 2,94, lo que, incluso teniendo en cuenta la introducción de óxido pesado TiO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>, representa una mejora de la densidad de 2 %. Esta mejora de la pieza se refleja en la resistencia mecánica que pasa de 2.200 kg/cm<sup>2</sup> a 2.425.

Esta acción específica del fundente es puesta igualmente en evidencia en la composición 4 con relación a una composición 6 donde TiO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> es reemplazada por la misma cantidad de una mezcla de feldespató-nefelina sienita. Se obtiene para la composición 4 una densidad de 2,84 y una resistencia mecánica de 2.160 kg/cm<sup>2</sup> en lugar de una densidad de 2,70 y de una resistencia mecánica de 1.890 kg/cm<sup>2</sup> para la composición 6.

235.- Se comprueba igualmente que la composición 4 con 30 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene características que corresponden a la composición 5 precedente que contienen 40 %. Así puede economizarse un 25 % de alúmina calcinada, es decir, de una materia prima relativamente cara.

Conforme al invento en los ejemplos 1, 2, 3, 4, la relación

240.- Peso materias arcillosas  
Peso materias caolínicas

es inferior a 1.



Esta relación es en efecto, para las cuatro composiciones indicadas

245.-  $\frac{19,5}{25}$        $\frac{15}{26}$        $\frac{21}{30}$        $\frac{15}{36}$

mientras que esta misma relación es, en la composición 5:  $\frac{25}{11}$

Las composiciones mineralógicas, según el invento, pueden ser transcritas en forma estequiométrica por medio del cuadro de análisis de las materias primas presentado anteriormente.

250.- Tomando por unidad 1 molécula del conjunto de los alcalinos, alcalino-terreos y  $TiO_2$   $MnO_2$ , se comprueba que las composiciones, según el invento, se caracterizan por un número de moléculas elevado que va de 6 a 9 para la alúmina y de 9 a 7 para  $SiO_2$ , lo que traduce un porcentaje relativamente pequeño de masa vítrea con relación a la masa cristalina y explica las altas cualidades mecánicas y eléctricas de estas composiciones.

260.- Bien entendido el invento no está en ningún modo limitado a los modos de realización descritos que no han sido dados más que a título de ejemplos. En particular, se puede, sin salir del marco del invento, introducir modificaciones de detalle o reemplazar ciertos elementos por elementos equivalentes.

N O T A.

\*\*\*\*\*

265.- Los puntos de invención que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción en España, por diez años, son los siguientes:

270.- 12.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones cerámicas aluminosas del tipo que contiene alúmina calcinada, materias arcillosas y caolínica y fundentes, caracterizadas porque se hace que dichos fundentes contengan  $TiO_2$ - $MnO_2$ .



- 275.- 2º.- Mejoras según el punto 1º, caracterizadas por el hecho de que la proporción en peso de los elementos  $TiO_2$  y  $MnO_2$  es de alrededor de un tercio de  $TiO_2$  por dos tercios de  $MnO_2$ .
- 3º.- Mejoras según el punto 1º, caracterizadas por el hecho de que el contenido en peso en  $TiO_2-MnO_2$  en el interior de la composición cerámica está comprendido entre 0,5 y 4 %.
- 280.- 4º.- Mejoras según el punto 3º, caracterizadas por el hecho de que la composición cerámica contiene menos de 20 % de fundente.
- 285.- 5º.- Mejoras según el punto 4º, caracterizadas por el hecho de que la composición cerámica aluminosa contiene
- 15 a 45 % de alúmina calcinada
  - 30 a 60 % de materias arcillosas y caolínicas
  - menos de 20 % de fundente, conteniendo este en peso de 0,5 a 4 % (con relación a la composición cerámica) de  $TiO_2-MnO_2$ .
- 290.- 6º.- Mejoras según el punto 1º, caracterizadas por el hecho de que la relación del peso de las materias arcillosas al peso de las materias caolínicas presentes en la composición cerámica es inferior a 1.
- 295.- 7º.- Mejoras según el punto 1º, caracterizadas por el hecho de que la relación molecular entre la alumina presente en la composición y los demás componentes a excepción de  $SiO_2$  es del orden de 6 a 9.
- 300.- 8º.- Mejoras según el punto 1º, caracterizadas por el hecho de que la relación molecular entre la sílice presente en la composición y los demás componentes a excepción de  $Al_2O_3$  es del orden de 9 a 7.



9a.- Mejoras según el punto 5a, caracterizadas por el hecho de que la composición cerámica contiene en peso:

	Alúmina	39%
305.-	Arcilla	19,5%
	Caolín	25%
	Nefelina sienita	14,5%
	TiO <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub>	2%

10a.- Mejoras según el punto 5a, caracterizadas por el hecho de que la composición cerámica contiene en peso:

	Alúmina	40%
	Arcilla	15%
	Caolín	26%
	Feldespató	7%
315.-	Nefelina sienita	10%
	TiO <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub>	2%

11a.- Mejoras según el punto 5a, caracterizadas por el hecho de que la composición cerámica contiene en peso:

	Alúmina	30%
320.-	Arcilla	21%
	Caolín	30%
	Nefelina sienita	8,5%
	Feldespató	8,5%
	TiO <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub>	2%

12a.- Mejoras según el punto 5a, caracterizadas por el hecho de que la composición cerámica contiene en peso:

	Alúmina	30%
	Arcilla	15%
	Caolín	36%
330.-	Nefelina sienita	8,5%
	Feldespató	8,5%
	TiO <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub>	2%



142.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPO-  
SICIONES CERAMICAS ALUMINOSAS", todo tal y conforme se des-  
335.- cribe en la presente memoria la cual consta de 335 líneas.

Madrid, 28 FEB 1903