



414686

F.E. 9-12-75

Cl.:	C04B

No 414.686

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: THE BABCOCK & WILCOX COMPANY

Domicilio: 161EAST 42nd STREET.-NEW YORK.-N.Y. 10017
ESTADOS UNIDOS-

Enunciado: UN METODO DE SOLIDIFICACION DE UN POLVO DE
OXIDO METALICO.

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense No.
252.688 del 12 Mayo 1.972.

414686



1

RESUMEN DE LA INVENCION

Una realización de esta invención describe una alú-
mina que tiene un tamaño medio de grano de +0,75 micras (μ),
así como un método de producción de este material. En un pro-
cedimiento ilustrativo, un polvo de α -alúmina de gran pureza,
5 con un tamaño de partícula inferior a 0,1 μ y conteniendo alre-
dedor de 0,1 % de óxido magnésico, se trata moliéndolo a bo-
las y posteriormente calentándolo a 72°C. Este polvo tratado
se tamiza a través de un tamiz de 200 mallas (normas estadouni-
10 denses) y una parte del mismo se introduce en un sistema de mol-
de y macho de gran resistencia, a alta temperatura. Después el
polvo se compacta con una presión aplicada de 5750 psi (404 kg/cm²).
Esta presión de compactación se reduce rápidamente a 1000 psi
(70 kg/cm²) antes de que el molde, el macho y el polvo compacta-
15 do se calienten a 800°C en un minuto aproximadamente. Transcurri-
do este minuto, y cuando el polvo compactado comienza a contraer
se, la presión sobre el polvo se aumenta hasta 3600 psi (253 kg/
cm²). Posteriormente se reduce la velocidad de calentamiento pa-
ra poder alcanzar una temperatura máxima de unos 1600°C durante
20 los 8 minutos siguientes. Entonces el polvo compactado se cura
o mantiene a unos 1600°C durante unos 3 minutos. Transcurrido
este periodo de 3 minutos, la presión de compactación se reduce
a cero y el material se deja enfriar a la temperatura ambiente
antes de sacarlo del molde.

25

414686

1 AGO



1 a la puesta a punto más específica de técnicas para la produc-
ción a gran escala de un material de gran densidad con una es-
tructura de grano uniformemente fino.

5 El crecimiento cristalino que se produce cuando el
material en polvo crudo se calienta hasta que se une (o se
"sinteriza") con frecuencia es retardado mediante la adición
de óxido magnésico (MgO) en una proporción del 0,5 % o menos.
Este calentamiento puede realizarse en un horno a vacío que
aumenta la temperatura del material hasta el intervalo de 1400
10 a 1550°C. Se ha señalado que los procesos de este tipo propor-
cionan un material con un tamaño cristalino del orden de 2 a
3 micras. Sin embargo, para conseguir este resultado son neces-
arios unos tiempos de calentamiento superiores a 4 horas du-
rante la sinterización.

15 Por razones de eficiencia y economía de producción,
es evidente la conveniencia de una reducción en el tiempo de
calentamiento, especialmente si este tiempo de calentamiento
reducido puede ir asociado a la producción de una estructura
de grano más uniformemente fino. Debido a la tendencia de las
20 herramientas de alúmina a fracturarse, también existe la necesi-
dad de una técnica de producción de tamaños cristalinos toda-
vía más pequeños que conduzcan a una mayor resistencia.

COMPENDIO DE LA INVENCION

25 De acuerdo con esta invención, se consigue un tiem-
po de calentamiento reducido y una estructura cristalina fina



1 con una uniformidad de tamaño considerablemente aumentada con
respecto a la conseguida hasta ahora mediante un nuevo control
de la presión física que se aplica al polvo de alúmina y de
la velocidad a la cual se calienta el polvo presurizado. Al-
5 gunos materiales producidos mediante esta técnica presentan
unas resistencias a la compresión y un módulo de ruptura que
son considerablemente mayores que los de la mejor alúmina exis-
tente.

El procedimiento que caracteriza la invención es,
10 esencialmente, una forma de sinterización a velocidad controla-
da en la que se aplica una presión relativamente baja al molde
mientras la alúmina en polvo que contiene está siendo calentada.
En el transcurso de este calentamiento, el polvo compactado pri-
mero aumenta de volumen. Sin embargo, existe un punto, denomi-
15 nado "principio de la temperatura de contracción", al cual co-
mienza la sinterización y el volumen del polvo comienza a con-
traerse. Cuando se alcanza este estado se aplica al polvo una
presión máxima del proceso en caliente. Posteriormente, también
se aumenta la temperatura del polvo para llegar a la temperatura
20 máxima alcanzada en el proceso. Por lo tanto, parece que la pre-
sión física aplicada al polvo en sinterización presta una fuerza
impulsora adicional que no solamente reduce el tiempo de produc-
ción sino que también proporciona un producto evidentemente su-
perior.

25

-

414686¹ AGO



1

EJEMPLO

Un polvo de α -alúmina con un tamaño de partícula inferior a 1 micra se trata o muele a bolas en un molino seco durante 4 a 8 horas. Debe utilizarse preferentemente como materia prima para la práctica de la invención la alúmina vendida por W.R. Grace Company bajo el nombre de "Grace-KA 210". Esta alúmina en polvo tiene una superficie específica del orden de $9 \text{ m}^2/\text{g}$. Además, es de pureza muy alta, aunque contiene 0,1 % de MgO adicional. También pueden utilizarse otras alúminas, aunque los datos experimentales parecen indicar que los mejores resultados se consiguen con el material Grace-KA 210.

Además, para mantener la pureza de la alúmina en polvo, el molino de bolas también debe estar formado por alúmina muy pura.

Una vez completada la molienda, el polvo es cocido durante otras 4 a 8 horas a $50-100^\circ\text{C}$. La cocción del polvo a 72°C parece ser una temperatura preferida para esta fase del proceso. Estas operaciones de molienda a bolas y secado ejercen al parecer el efecto de eliminar el exceso de gases superficiales para dar un producto final de grano más fino. La relación entre los gases superficiales y el tamaño de grano del material totalmente transformado no ha sido establecida definitivamente. Sin embargo, es posible que el gas superficial se comporte como una fase de impurezas que produzca un intenso crecimiento selectivo del grano a altas temperaturas.

414686



1 AGO 1977

1 Después de desgasificar, el polvo se tamiza a
través de un tamiz de 200 mallas (normas estadounidenses) para
deshacer cualquier aglomerado que pueda haberse formado. El
polvo tamizado se introduce en un molde de gran resistencia a
5 alta temperatura. Típicamente es adecuado para este fin un mol
de de grafito en una atmósfera inerte, reductora o de vacío.
Al polvo contenido en el molde se aplica una presión de compac-
tación de 3000 a 8000 libras por pulgada cuadrada (psi) (211 a
562 kg/cm²). En la mayoría de los casos, se ha encontrado que
10 una presión inicial de compactación, o "pre-prensado", de
5750 psi (404 kg/cm²) conduce a los mejores resultados en el
producto final. Esta fuerza de pre-prensado se reduce después
a un intervalo de 200 a 1000 psi (14 a 70 kg/cm²). Generalmen-
te, una reducción de la presión a 1000 psi (70 kg/cm²) produci-
15 rá resultados aceptables.

El polvo y el molde se introducen en una prensa ca-
lienta o en otro dispositivo de sinterización a alta tempera-
tura y alta presión. Además se establece una atmósfera protec-
tora en el sistema con objeto de preservar el molde. Se ha en-
20 contrado adecuado para este fin o el vacío, una atmósfera de
helio o una atmósfera mixta de helio y 8 % en peso de hidrógeno.

Comenzando entonces con la presión reducida sobre el
polvo compacto, se eleva la temperatura del polvo y el molde a una
temperatura seleccionada mediante un calentador de introduccion
25 a una velocidad que esta limitada entre 400-1000°C por minuto
En la mayoría de los casos, la elevación de la temperatura del



1 y polvo y el molde hasta 800°C, medida con un pirómetro óptico, y
produce un resultado adecuado. De acuerdo con una característi-
ca de la invención, mientras la temperatura está siendo elevada
hasta el valor ilustrativo de 800°C, se mantiene la presión re-
5 ducida de 1000 libras/pulg² (70kg/cm²) para la integridad física
del lingote. El principio de la contracción se produce habitual-
mente cuando se alcanza la temperatura de 800°C. Esta contracción
puede ser observada con ayuda de un transductor de despla-
zamiento variable lineal que se conecta al pistón que aplica la pre-
10 sión al polvo en sinterización. Cuando comienza esta contrac-
ción, se aumenta a 3600 l/pulg² la presión sobre el polvo. Aunque
en este aspecto una presión preferida es la de 3600 psi (253 kg/
cm²), pueden conseguirse resultados adecuados con presiones apli-
cadas del orden de 2000 a 6000 psi (141 a 422 kg/cm²).

15 A medida que prosigue la aplicación de esta presión,
también se aumenta la temperatura pero a una velocidad menor que
la que caracterizaba al aumento inicial hasta 800°C. Así se al-
canza la temperatura máxima del proceso, comprendida entre 1200
y 1800°C, dentro de 6 a 10 minutos. Al parecer los mejores resul-
20 tados se consiguen con una temperatura de unos 1600°C que se
alcanza en unos 8 minutos después de haber llegado a los 800°C.
Estas temperaturas más altas también se observan con un pi-
rómetro óptico. Esta temperatura máxima se mantiene durante
2 a 6 minutos y preferiblemente durante 3 minutos,

25

414686



		<u>Módulo de ruptura, desviación típica, psi (kg/cm²)</u>
1	Grace KA 100	16.500 (1160)
	Grace KA 210	23.200 (1631)
5	Muestra comercial A	16.000 (1125)
	Muestra comercial B	11.300 (794)
		<u>Resistencia a la compresión, desviación típica, psi (kg/cm²)</u>
	Grace -KA 100	115.000 (8085)
10	Grace-KA 210	122.300 (8598)
	Muestra comercial A	111.600 (7846)
	Muestra comercial B	104.200 (7326)
		<u>Tamaño medio de grano, micras</u>
15	Grace-KA 100	2,6
	Grace-KA 210	0,72
	Muestra comercial A	1,3
	Muestra comercial B	1,7

En este aspecto, debe observarse que el término "desviación típica" en el sentido utilizado aquí es la raíz cuadrada de la media aritmética de los cuadrados de las desviaciones de los datos sobre los ensayos físicos obtenidos a partir de su media aritmética. Las superiores propiedades por término medio de la alúmina sinterizada que pueden obtenerse si se utiliza el polvo Grace-KA 210 como materia prima básica en el pro



1 cedimiento que caracteriza a la invención son evidentes. Se
 observará que el polvo Grace-KA 100 no contiene un 0,1 % de
 MgO adicionado como inhibidor del crecimiento cristalino.
 Durante la obtención de los datos anteriores, se observó que
 5 la preparación de la muestra ejercía una influencia importan-
 te. El pulimento químico de las muestras, por ejemplo, propor-
 ciona unos valores del ensayo del módulo de ruptura más rea-
 les. Sin embargo, el pulimento mecánico parece ser perjudicial
 para la resistencia real de la muestra que está siendo sometida
 10 da a ensayo.

Los estudios con un microscopio electrónico explorato-
 rio a 10.000 aumentos de las superficies de fractura de una
 masa representativa de alúmina cerámica que fué producida en
 la forma antes descrita indican que el material tiene la siguien
 15 te distribución de tamaños de grano:

<u>Intervalo de tama- ños de grano</u>	<u>Porcentaje de estruc- tura de grano</u>
Menos de 0,3 micras	0 %
Entre 0,3 y 0,5 micras	25 %
20 Entre 0,3 y 0,7 micras	54 %
Entre 0,3 y 0,9 micras	80 %
Entre 0,3 y 1,5 micras	100 %

Por lo tanto, las cerámicas de alúmina manufactura-
 das de acuerdo con los principios de esta invención presentan
 25 una estructura de grano que es diferente de los tamaños de gra-
 no que han caracterizado a la técnica anterior. Normalmente

414686

AC



1 en estas alúminas de la técnica anterior se producen cristales de un tamaño medio mucho mayor, v.g. de 2 a 3 micras. Por consiguiente, en las condiciones de esta invención se produce una nueva alúmina cerámica con un tamaño de grano fino y
5 una distribución mejor de tamaños de grano que los obtenibles antes de ahora.

Además, la aplicación de la invención no se limita a la alúmina sino que también puede ser utilizada con otros óxidos metálicos. Por ejemplo, la fabricación de gránulos de
10 dióxido de uranio (UO_2) puede ser perfeccionada poniendo en práctica esta invención. Típicamente, mediante esta sinterización a una velocidad de aumento de la presión y de la temperatura controlada se consigue una densidad de los gránulos que se encuentra dentro del 0,5 % de la máxima teóricamente alcanzable. Ilustrativamente, para conseguir el 95 % de la densidad
15 teórica máxima, el polvo se somete a unas temperaturas máximas de proceso que son del orden de 800 a 900°C, en un ciclo de calentamiento de 8 a 9 minutos. Además, dentro de este ciclo, también se aplica una presión física al polvo que está siendo
20 sinterizado. Naturalmente, hay un periodo de calentamiento inicial o preliminar de un minuto aproximadamente, caracterizado por el principio de la contracción, durante el cual el polvo se lleva rápidamente a una temperatura más alta y se somete a una presión física o mecánica creciente. Los gránulos de dióxido
25 de uranio resultantes no requieren pulimento ni otras opera-



1 ciones de acabado debido a que están fabricados en moldes del
diámetro correcto. La eliminación de una operación de acabado
a máquina en la fabricación de gránulos de dióxido de uranio
para combustibles de reactores es especialmente interesante
5 debido a que reduce los costes de transformación y elimina una
importante fuente de desperdicio de material fisiónable.

Los diversos rasgos de novedad que caracterizan a
la invención están indicados especialmente en las cláusulas
anexas a esta memoria, que forman parte de la misma. Para una
10 mejor comprensión de la invención, de sus ventajas operativas
y de los objetivos específicos conseguidos mediante su uso, re-
mitimos a la descripción que antecede en la que se han descrito
las realizaciones preferidas de la invención.

15 Un ejemplo adicional del invento comprende la sinte-
rización de alúmina con carburo de titanio. Concretamente, se
hacen techos de alúmina-carburo de titanio ($Al_2O_3 - TiC$) de cin-
co pulgadas (127,0 mm) de diámetro a partir de un polvo de alú-
mina (Grace-KA 210) al 70% y un polvo de carburo de titanio al
20 30 %. El tamaño de partículas original del polvo de carburo de
titanio, de 2 a 4 micras, se reduce moliéndose a bolas durante
16 horas en alcohol, hasta conseguir un tamaño de partículas
medio de una micra. El polvo molido a bolas se mezcla mecanica-
mente con la alúmina para conseguir una distribución uniforme
25 de los dos materiales en el polvo resultante. De forma ilustra-

414680



1 tiva, la alúmina y el TiO_2 molido a bolas se mezclan en una mez-
cla alcohólica durante cuatro horas en un molino de bolas. A
Continuación, se evapora el alcohol y el polvo resultante se
sinteriza a una velocidad controlada de la forma descrita ante-
5 riormente, en la que la presión del proceso en caliente está
comprendida entre 3000 y 9,500 psi (210'918 - 667,907 kg/cm²).

En resumen la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un método de solidificación de un polvo de óxido
metálico que comprende las operaciones de comprimir el polvo,
calentar el polvo durante dicha compresión a una primera veloci-
dad para producir un principio de contracción, aumentar la tem-
peratura del proceso de formación de polvo a una segunda veloci-
15 dad de calentamiento menor durante varios minutos, aplicar una
presión física distinta durante dicha velocidad de calentamiento
menor, curar dicho polvo en sinterización a dicha temperatura de
proceso y dicha presión física distinta durante unos pocos minu-
tos, y detener dicho calentamiento a menor velocidad y dicha pre-
20 surización aplicada hasta completar la densificación.

2. Un método según la reivindicación 1 en el cual la
distribución de tamaños, observada sobre una superficie de frac-
tura con un microscopio electrónico explorador a 100.000 aumentos
del material cerámico que comprende granos de oxidación de alumi-
25 nio sinterizado generalmente como sigue:

ME



1	<u>Intervalo de tamaños de grano</u>	<u>Porcentaje de estructura de grano</u>
	Menos de 0,3 micras	0 %
	Entre 0,3 y 0,5 micras	25 %
5	Entre 0,3 y 0,7 micras	54 %
	Entre 0,3 y 0,9 micras	80 %
	Entre 0,3 y 1,5 micras	100 %

10 3. Un método según la Reivindicación 1 cuyo material comprende además alrededor de 0,1 % en peso o menos de óxido magnésico.

4. Un método según la Reivindicación 1 cuyo material comprende además unos atributos físicos caracterizados por una resistencia media a la compresión de 543.200 psi (38.190 kg/cm²) con una desviación típica de 122.300 psi (8598 kg/cm²).

15 5. Un método según la reivindicación 1 donde dichos atributos físicos comprenden además un módulo medio de ruptura de 82.600 psi (5807 kg/cm²), con una desviación típica de 23.200 psi (1631 kg/cm²),

20 6. Un método según la Reivindicación 1, donde dichos atributos físicos comprenden además un valor medio de la dureza Knoop de 2334 aproximadamente.

25 7. Un método según la reivindicación 1 donde dicho primer calentamiento se realiza a una velocidad de 400 a 1000°C por minuto y donde dicha segunda velocidad de calentamiento menor aumenta la temperatura a más de 1200°C durante aproximadamente 7 minutos.

414686¹



1 8. Un método según la reivindicación 1 en el que
la etapa de compresión del polvo se realiza a una presión que
oscila entre 500 y 1.000 l/pulg.² (3570 kg/cm²).

5 9. Un método según la reivindicación 1 en donde dicha
presión física distinta oscila entre 2000 y 6000 l/pulg.²
(141 y 422 kg/cm²).

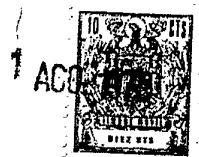
10 10. Un método según la reivindicación 1, donde dicha
velocidad de calentamiento menor aumenta la temperatura del
proceso a más de 800°C y separan dicha presurización y dicho
calentamiento al cabo de más de ocho minutos.

15 11. Un método según la reivindicación 1 que consiste
en comprimir el polvo a una presión de unas 5750 psi (404 kg/cm²)
reducir dicha presión a unas 1000 psi (70 kg/cm²), calentar el
polvo a unos 800°C en 1 minuto aproximadamente mientras se
aplica la citada presión de 1000 psi (70 kg/cm²), aumentar
dicha presión para llegar a unas 3600 psi (253 kg/cm²) al final
de dicho minuto, aumentar la temperatura de la alúmina hasta
unos 1600°C en un periodo de unos 8 minutos después de terminado
el citado minuto y mantener dicha presión de 3600 psi (253 kg/cm²)
20 y dicha temperatura de 1600°C durante 3 minutos más.

25 12. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN METODO
DE SOLIDIFICACION DE UN POLVO DE OXIDO METALICO.

m/e

414686



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de diecisiete pá-
ginas mecanografiadas.

5 Madrid, 11 Mayo 1.973
 BERNARDO UNGRIA
 P. P.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name 'BERNARDO UNGRIA' and the initials 'P. P.'.

10

15

20

25

ME