

CLASIFICACION: BOIJ/FOIN
Nº 425.365.

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION.

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

RESIDENCIA: Wilmington, Delaware, ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UNA ESTRUCTURA REFRACTARIA RIGIDA,
AUTOSOSTENIBLE PERMEABLE A LOS FLUIDOS.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 351.591 del 16.4.73.
estadounidense 367.725 7.6.73.

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Se describe un soporte de catalizador para uso en
reactores de flujo de lecho fijo. El soporte es una estruc-
tura porosa, autosostenida, de capas múltiples de un hilo
5 de fibras de vidrio-cerámica parcialmente sinterizadas. La
estructura tiene aperturas en forma de rombo en sus paredes
para proporcionar una buena permeabilidad a los fluidos. Pre-
feriblemente, es tubular. Recubiertas con un catalizador, las
estructuras son especialmente adecuadas para uso en la con-
10 versión catalítica de los contaminantes que contienen los
humos de escape de los motores de combustión interna.

COMPENDIO DE LA INVENCION

15 Esta invención se refiere a estructuras de soporte
para uso en reactores de flujo de lecho fijo. Más especial-
mente, la invención se refiere a una estructura que contiene
fibras de vidrio-cerámica en forma de un soporte de cataliza-
dor, útil en la conversión de los humos de escape de los mo-
tores de combustión interna.

20 En los últimos años, el control de los contaminantes
en el aire se ha convertido en una preocupación general. La
conversión catalítica de los contaminantes en los humos pro-
cedentes de los escapes de los motores de combustión interna
es uno de los campos explorados. Sin embargo, el trabajo en
este campo ha sido obstaculizado por la carencia de un sopor-
25 te resistente y duradero para el catalizador empleado, so-
porte que, en muchas aplicaciones, como en los vehículos a
motor, es sometido a tensiones continuas debido a los cho-
ques mecánicos recibidos mientras el vehículo está en movi-
miento y al choque térmico procedente de las variaciones en
30 las temperaturas de los gases de escape.

1 Habitualmente, un soporte que proporcione el máximo contacto entre los gases
de escape y el catalizador puede ser abierto, es decir, lleno de agujeros o aperturas
para permitir el paso del gas mientras está en contacto con un recubrimiento cata-
lizador. Estos agujeros o aperturas reducen la resistencia y la duración de las
5 estructuras conocidas. Por lo tanto, existe la necesidad de un soporte resistente
y duradero para estos catalizadores que también esté construido para presentar
una exposición máxima de la superficie catalítica a los contaminantes que contie-
nen los gases de escape.

Esta invención comprende un artículo de manufactura y un procedimiento para
10 su producción. El artículo de manufactura es una estructura refractaria autosos-
tenida, porosa, permeable a los fluidos, térmicamente resistente a los choques y
duradera, de hilo dispuesto en capas entrecruzadas que presentan aperturas.
En el artículo acabado, el hilo es un compuesto de fibras de vidrio-cerámica por
lo menos parcialmente rodeadas por un revestimiento cerámico de un óxido y/o
15 de un compuesto de óxidos refractario policristalino y las fibras están parcial-
mente sinterizadas. En una realización preferida, la estructura es tubular y
contiene una interfase de reacción entre las fibras y el recubrimiento de ce-
rámica constituido por un silicato refractario policristalino. Además de la dispo-
sición preferida de capas entrecruzadas, como la que se obtiene por arrollamiento
20 helicoidal, el artículo puede ser configurado alternativamente a partir de géneros
tejidos o tricotados o a partir de una disposición al azar del hilo en la que el
número de aperturas de parte a parte depende solamente de la densidad de la masa.
A densidades más altas, el artículo podría ser dotado de aper-
turas mecánicamente antes de la cocción, por ejemplo, pin-
25 chando.

Las fases cristalinas presentes en las fibras de vi-
drio-cerámica y que constituyen el recubrimiento y cualquier
interfase son estables y tienen puntos de fusión de 1400°C
como mínimo, que pueden llegar hasta los 2800°C. Una fase
30 cristalina estable se define como una fase con una estructu-

1 ra cristalográfica (a la temperatura ambiente) que permanece constante después de calentar a 1400°C y enfriar.

5 La estructura refractaria se prepara aplicando una composición de recubrimiento a un hilo de fibras de vidrio cristalizable y después disponiendo el hilo en las capas entrecruzadas deseadas. A continuación, la estructura se calienta para separar las sustancias volátiles de la composición de recubrimiento. Después siguen las aplicaciones opcionales del recubrimiento cerámico y etapas de calefacción hasta que se obtiene el nivel deseado de recubrimiento (no menos del 15. % ni más del 80 % del peso del artículo final). Después, en un aspecto significativo del procedimiento, la estructura se calienta a una temperatura suficientemente alta para madurar sucesivamente el recubrimiento cerámico y con ello comunicar integridad estructural, convertir las fibras de vidrio en fibras de vidrio-cerámica (por lo menos un 60 % cristalinas) y comunicar la fuerza motriz para las reacciones entre las fibras de vidrio-cerámica y el recubrimiento cerámico. Finalmente, la estructura se enfría a una velocidad que evita el debilitamiento estructural debido al choque térmico.

15 En su realización preferida, la estructura se forma arrollando un hilo de fibras de vidrio cristalizable en capas entrecruzadas de espiras helicoidales separadas para presentar un tubo con hileras de aperturas en forma rómbica que se extienden a través de su pared.

25 Por el término "refractaria" se entiende que la estructura puede ser utilizada a temperaturas superiores a 1200°C. Las estructuras tienen una temperatura de rotura por termofluencia superior a 1200°C y, preferiblemente, una tempera-

30

1 tura de rotura por termofluencia de 1400°C como mínimo que
puede llegar a ser de 1600°C.

5 En el sentido utilizado aquí, el término "vidrio-
cerámica" es descriptivo de las fibras de vidrio que han si-
do calentadas bajo condiciones controladas para obtener por
lo menos un 60 % de cristalización, es decir, para formar fi-
bras que contienen por lo menos un 60 % de fases cristalinas
estables.

10 Por la expresión "parcialmente sinterizada" se en-
tiende que la porción principal del hilo compuesto está cons-
tituida por fibras sinterizadas directamente a una o más fi-
bras o sinterizadas a través de un recubrimiento cerámico
(incluida cualquier interfase de reacción) y opcionalmente
15 algunas fibras individuales (con o sin recubrimiento), sien-
do el grado de sinterización menos que completo de manera
que, como se observa en la sección transversal, hay unos
huecos distribuidos de manera sustancialmente uniforme y es-
trechamente distanciados (es decir, canales en una sección
longitudinal) de un diámetro equivalente de 1 a 50 micras
20 (pero típicamente de 5 a 20 micras). Las distancias entre
los huecos vecinos son típicamente inferiores al 10 % del
espesor del hilo compuesto (generalmente del 1 al 5 %). Una
proporción menor del hilo (preferiblemente inferior al 20 %)
puede estar constituida por uno o más aglomerados (denomi-
25 nados "áreas fundidas") de fibras y recubrimiento cerámico
con un área superior al 2 % de la sección transversal del hi-
lo compuesto que no contiene huecos. Por "diámetro equiva-
lente" se entiende el diámetro de un círculo con el mismo
área que el hueco.

30 En contraste con la microestructura porosa de los hi-

1 los anteriores, la elección inadecuada de materiales y/o con-
diciones de procesado puede producir la sinterización comple-
ta para dar un hilo constituido por una sola área fundida
5 (en sección transversal). Los hilos en las estructuras de es-
ta invención tienen porosidades comprendidas entre el 10 y el
70 %. Las porosidades son causadas por canales entre fibras
sinterizadas, como se observa en las micrografías longitudi-
nales de los hilos. Estos canales presentan unas relaciones
10 de longitud a anchura comprendidas aproximadamente entre
1:1 y 40:1.

La Figura 1 es una perspectiva ampliada y fragmentaria
de una estructura autosostenida preparada de acuerdo con esta
invención. La Figura 2 es una ilustración esquemática de la
15 forma en que los hilos en las capas sucesivas están entrecru-
zados. La Figura 3 es una ampliación fragmentaria de la dispo-
sición ilustrada en la Figura 2. La Figura 4 es una sección
imaginaria, fragmentaria, a través de una estructura del tipo
mostrado en la Figura 1. La Figura 5 es una vista longitudinal
a través de un convertidor catalítico que comprende un sopor-
20 te de catalizador tubular realizado de acuerdo con esta in-
vención, habiendo sido abiertas las piezas y mostradas en
sección para revelar los detalles de la disposición y de la
construcción. La Figura 5A es una ampliación fragmentaria de
la zona seccionada identificada en X en la Figura 5.

25 La estructura mostrada en la Figura 1 dispone de unas
capas entrecruzadas de hilo 10 dispuestas en capas sucesivas
para presentar hileras de aperturas 11 de forma rómbica. Los
trozos de hilo en cada capa son sustancialmente paralelos y
cada trozo es también sustancialmente paralelo y coincidente
30 con los trozos correspondientes del hilo en otras capas. Así,

1 las aperturas 11 se extienden a través del espesor de la estructura enrejada. En la Figura 2, se muestra en los extremos de la estructura un recubrimiento protector opcional 12 del tipo descrito en el Ejemplo 3.

5 En la Figura 3, se muestra el ángulo de arrollamiento θ utilizado para preparar la estructura tubular preferida y la dimensión larga de las aperturas 11 se ha denominado A. En las descripciones que siguen al procedimiento para la preparación de una estructura tubular se hace una nueva y más
10 detallada referencia a estas ilustraciones.

La ilustración de la Figura 4 no pretende ser una descripción precisa o exacta de cualquier estructura particular, sino que se basa en observaciones microscópicas de varias estructuras fracturadas y, por consiguiente, solo es esquemáticamente representativa. Como tal, muestra cuatro capas de hilo.
15 En las dos capas seccionadas, se muestra el hilo parcialmente sinterizado 10 conteniendo fibras individuales 14, grupos 16 de tres fibras sinterizadas, grupos 18 de dos fibras sinterizadas y canales o huecos 20. Los conductos abiertos entre los hilos correspondientes 10 en las capas alternativas se han
20 identificado en 22. Unas ilustraciones desproporcionadas de recubrimiento cerámico y/o interfases de reacción de recubrimiento/fibra están identificadas en 24 y 26, respectivamente.

Un ejemplo del uso de la estructura integral de esta invención en forma de un tubo utilizado como soporte o apoyo del catalizador está mostrado en la Figura 5, donde un reactor para convertir los contaminantes de los humos de escape comprende un contenedor de extremos abiertos con una pared cilíndrica 30. El gas de escape entra en la cámara 31, atraviesa
25 los agujeros o perforaciones 32 de la pared 33 pasando a
30

1 la cámara anular 34 y desde allí a través de las aperturas
11 del tubo refractario 36 de esta invención al espacio cen-
tral 37 y sale a través de la cámara 41. Como se muestra en
36a, las aperturas 11 tienen unas dimensiones ligeramente me-
5 nores en el interior del tubo 36. El tubo es mantenido por
las palomillas móviles 38 y 44 y empujado por el resorte 39
contra la placa terminal 40. Las placas de montaje 42 y 43
están previstas para montar el reactor en un sistema de es-
cape. Aunque menos preferido, los gases de escape pueden en-
10 trar en 41 y salir por la cámara 31.

Selección de las fibras de vidrio

15 Las fibras de vidrio adecuadas son las de vidrio si-
líceo (alrededor de 40 a 80 % de SiO_2 , preferiblemente de 55
a 70 %) con un diámetro de alrededor de 5 a 50 micras, que
pueden ser calentadas para dar fibras que contienen por lo
menos 50 % de una o más fases cristalinas estables, teniendo
estas fases unos puntos de fusión de 1400°C como mínimo. Pre-
feriblemente, las fibras de vidrio contendrán, además del
20 SiO_2 , por lo menos un 30 % de óxidos refractarios como Al_2O_3
y MgO .

Las fibras de vidrio se utilizan en forma de hilos,
preferiblemente hilos de filamento continuo, aunque también
pueden utilizarse los hilos que contienen fibras cortadas.

25 La preparación y conversión de vidrio nucleado y mate-
riales de vidrio-cerámica cristalinos es muy conocida, como
describe la obra "Glass-Ceramics" por P.W. McMillan, publicada
por Academic Press de New York, 1964. Los vidrios cristaliza-
bles adecuados para fabricar las fibras para uso en esta in-
30 vención pueden encontrarse en los sistemas $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$,

1 BaO-Al₂O₃-SiO₂ y MgO-Al₂O₃-SiO₂ que contienen un catalizador
de nucleación tal como 2-20 % en peso de TiO₂, 0,5-6 % en
peso de P₂O₅ o un fosfato metálico, así como otros menciona-
dos por P.W. McMillan, op. cit.

5 El solicitante ha encontrado que pueden utilizarse al-
gunos vidrios no nucleados. Un ejemplo de una fibra de vi-
drio cristalizabile no nucleado es el vidrio S ("Fiberglas S"
fabricado por Owens-Corning Fiberglas Corp., Toledo, Ohio)
que tiene una composición nominal de 64-66 % de SiO₂, 24-26 %
10 de Al₂O₃ y 9-11 % de MgO.

La Tabla A presenta los tratamientos térmicos neces-
arios para cristalizar la fibra de vidrio S sola (A) y en un
hilo compuesto (B) de hilo de fibra de vidrio S con un recu-
brimiento de alúmina (un tubo arrollado con el recubrimiento
15 alternativo del Ejemplo 6). Cada una de las muestras de vi-
drio S sólo y con alúmina se calienta en un horno a la tempe-
ratura dada y se mantiene a esa temperatura durante 60 minu-
tos, a excepción de que los artículos de 1400°C se calientan
en un horno de túnel a una temperatura máxima de 1400°C, uti-
lizando el ciclo de calefacción-enfriamiento de 10 horas del
20 Ejemplo 5. Las fases cristalinas se determinan por explora-
ciones con el difractor de rayos X. Las fases identifica-
das comprenden la α-cordierita (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂), cristo-
balita (SiO₂), mullita (3Al₂O₃.2SiO₂) y α-alúmina.

25 Todas las muestras calentadas del hilo compuesto (B)
contienen α-alúmina y la calefacción a 1400°C del hilo com-
puesto da lugar a 17 % de mullita procedente de la reacción
de la alúmina del recubrimiento y la sílice de la fibra. El
grado de cristalización de las fibras en el hilo compuesto
30 puede ser estimado dividiendo la suma de (a) las fases cris-

1 Composición de recubrimiento

5 La composición de recubrimiento es un fluido que contiene partículas de uno o más óxidos o compuestos oxidados con puntos de fusión de 1400°C como mínimo, un precursor de
tales óxidos o compuestos de óxidos o ambos. La composición se convierte calentándola a una temperatura relativamente baja (v.g. 700°C) en un óxido refractario, una mezcla de óxidos y/o compuestos de óxidos (v.g. mullita) y entonces constituye el "recubrimiento cerámico" aquí citado. Hay del 15 al 80 %
10 en peso de recubrimiento cerámico, preferiblemente del 30 al 60 %, en el interior o sobre el artículo acabado.

15 La alúmina es un óxido refractario preferido. Los precursores adecuados son los hidratos de alúmina y el cloroacetato de aluminio básico. La composición puede contener partículas de óxido refractario y un precursor, preferiblemente ambos.

20 Como se ha indicado, el recubrimiento cerámico debe tener un punto de fusión de 1400°C como mínimo. Preferiblemente, éste será de 1600°C como mínimo y puede ser tan alto como 2800°C o más.

25 La composición de recubrimiento debe formar un recubrimiento sólido, a una temperatura relativamente baja, que tenga una resistencia suficiente para actuar como fundamento estructural para mantener la integridad configuracional del artículo durante el tratamiento térmico hasta y a través del punto de ablandamiento del vidrio cristalizabile. Sin un recubrimiento, no se mantiene la integridad estructural.

30 La composición del recubrimiento debe ser tal que se evite el derretimiento de la composición total, es decir, el recubrimiento más el vidrio cristalizabile no puede ser una

1 composición tal que se cree una fase que funda a una temperatura más baja que las de cocción o de uso.

5 Preferiblemente, las fases presentes en el artículo acabado resultantes del recubrimiento cerámico y de las fibras de vidrio no deben ser fases que experimenten transformaciones de desplazamiento dentro del intervalo de la temperatura de uso esperada del producto. Por ejemplo, la cristalización del vidrio S puede formar cristobalita. El exceso de cristobalita es indeseable ya que experimenta una transformación de desplazamiento a 200-270°C con el consiguiente cambio de volumen que contribuye a una mala resistencia al choque térmico. Los artículos acabados no deben contener más del 30 % de cristobalita en peso y, preferiblemente del 0 % al 15 %.

15 De preferencia debe utilizarse un recubrimiento que pueda reaccionar con el exceso de sílice para dar una fase térmicamente estable, v.g. la alúmina reacciona con sílice bajo condiciones de tratamiento térmico apropiadas para dar mullita (72 % de Al_2O_3 y 28 % de SiO_2). Es sorprendente que esta reacción entre el recubrimiento cerámico y la fibra de vidrio pueda ocurrir sin pérdida completa de la integridad de la fibra. Se cree que, bajo las condiciones utilizadas, la sílice se difunde a la superficie de la fibra para reaccionar con un óxido, v.g. alúmina, en contacto con la fibra. Así, se crea una zona de reacción interfacial donde la composición de recubrimiento está en contacto con las fibras. El producto de reacción es cristalino y debe tener un punto de fusión de 1400°C como mínimo.

30 Las combinaciones de alúmina y precursores de la alúmina son especialmente interesantes y dan artículos acabados con alta resistencia a la compresión y al choque. Una compo-

1 sición de recubrimiento útil contiene alrededor de 25 % de
partículas muy pequeñas de α -alúmina y alrededor de 35 % de
5 clorohidróxido de aluminio soluble en agua (se convierte
en Al_2O_3 equivalente a alrededor del 17 % de la composición
de recubrimiento) en agua. La viscosidad de esta composición
puede variarse entre amplios límites mediante su preparación
y la cantidad de agua presente. Han resultado útiles unas
viscosidades comprendidas entre 40 y 200 centipoises.

10 Preferiblemente, el recubrimiento cerámico debe conte-
ner por lo menos un 40 % en peso de alúmina, estando selec-
cionados los otros óxidos entre los de los metales del gru-
po IIA y grupo IVB del Sistema Periódico, tales como BaO ,
 CaO , MgO , ZrO_2 y TiO_2 . Los óxidos (o sus precursores) pueden
15 estar presentes en la composición de recubrimiento como sólidos
individuales simples (Ejemplo 4h) o como un compuesto de
óxidos como la espinela (71,6 % de Al_2O_3 , 28,4 % de MgO),
Ejemplo 4f.

20 Los límites sobre el recubrimiento cerámico del 15 al
80 % del peso total del producto se basan en la capacidad de
funcionamiento. El uso de menos del 15 % de recubrimiento con-
duce a una sinterización excesiva de las fibras y con frecuen-
cia a deformación del producto durante el procesado a alta
temperatura (v.g. $1400^{\circ}C$). El uso de más del 80 % de recu-
brimiento tiende a llenar las aperturas (y aumentar la caída
25 de presión excesivamente) y dar una mala adherencia de las
capas finales a la estructura.

30 Preferiblemente, del 60 al 90 % del recubrimiento de
cerámica deriva de las partículas de los óxidos en la compo-
sición de recubrimiento y el 10-40 % deriva de un precursor.

1 Aplicación del recubrimiento

5 Preferiblemente, la composición de recubrimiento es distribuída uniformemente alrededor de las fibras del hilo. Esto comunica la máxima resistencia al choque térmico en el producto cocido para una composición dada, debido a que la reacción entre el recubrimiento y la fibra es completa. La distribución es afectada por la viscosidad de la composición de recubrimiento, el método de aplicación, la densidad (o la apretura del haz de hilos), la naturaleza del hilo y la cantidad de la composición de recubrimiento. La composición debe tener una viscosidad que sea suficientemente baja para permitir el paso y alguna penetración en los huecos del hilo pero suficientemente alta para facilitar la adhesión a la estructura del hilo. Las partículas sólidas presentes en la composición de recubrimiento deben ser preferiblemente menores de unas 20 micras de diámetro (y, todavía mejor, menores de unas 2 micras) para favorecer la penetración en los huecos entre las fibras del hilo. Un tamaño fino de partícula provoca la reactividad con la fibra.

20 Preferiblemente, la composición de recubrimiento se aplica en una cantidad calculada como recubrimiento cerámico del 20-50 % del peso de la estructura final al hilo de fibra de vidrio silíceo cristalizante antes de que el hilo sea dispuesto en capas, como se describe más adelante, para conseguir una distribución uniforme del recubrimiento. La composición de recubrimiento también puede ser aplicada, si se desea, después de haber obtenido las capas de hilo.

25 Las composiciones de recubrimiento que son convenientemente dispersiones o soluciones acuosas pueden ser aplicadas al hilo de muchas maneras, por ejemplo por inmersión del

30

1 hilo en un baño, uso de un rodillo de acabado, pulverización,
etc. El uso de un troquel eyector sobre un hilo recubierto en
mojado ha resultado ser útil para dar una buena distribu-
5 ción de la composición de recubrimiento y controlar el nivel
de recubrimiento.

Los hilos de fibras de vidrio continuas pueden estar
constituídos por hilos individuales (es decir, un grupo de fi-
lamentos) o hilos doblados de dos o más hilos individuales y
generalmente presentarán cierto grado de torsión o entrela-
10 zamiento para permitir la manipulación del hilo. Sin embargo,
a medida que aumenta la densidad del hilo por un nivel de tor-
sión más alto o un mayor entrelazamiento, resulta más difí-
cil que la composición de recubrimiento penetre uniformemente
en el mismo. Pueden utilizarse hilos dotados de volumen y
15 texturados (Ejemplo 7).

Para disponer las capas de hilo de fibra de vidrio
cristalizables, el hilo puede ser depositado en hileras sepa-
radas, sustancialmente paralelas, alternando la dirección de
deposición a medida que las capas son acumuladas con objeto
20 de obtener el dibujo entrecruzado deseado con las aperturas en
forma rómbica. El término "forma rómbica" en el sentido utili-
zado aquí incluye las formas cuadradas. Este procedimiento
produce una estructura enrejada y será denominado en lo que
sigue rejilla.

25 Más convenientemente, sin embargo, uno o más cabos de
hilo de las fibras de vidrio cristalizables, con o sin tor-
sión, son arrolladas de forma entrecruzada sobre una bobina,
tubo o núcleo de la forma deseada. Las frases "núcleo tubu-
lar" y "tubo de hilo" comprenden las formas que tienen un
30 centro continuamente hueco y secciones transversales perpen-

1 diculares al eje del tubo que pueden ser circulares o no cir-
culares, v.g. elipsoidales, cuadradas, triangulares y simila-
res, que también pueden tener forma ahusada. El arrollamien-
to se realiza convenientemente con una máquina arrolladora
5 de hilo convencional con una relación constante de velocidad
transversal y velocidad angular de la bobina que da una depo-
sición reproducible y uniforme de las aperturas en forma róm-
bica. La arrolladora Leesona T-959 es adecuada.

10 Un procedimiento de arrollamiento típico comenzará
en el borde izquierdo de una bobina a un ángulo de arrolla-
miento dado, θ . El hilo formará un ángulo con un plano nor-
mal al eje del tubo de $(180^\circ - \theta)$ medido en el sentido de las
agujas del reloj. La segunda capa de hilo es arrollada de de-
recha a izquierda y forma el ángulo θ con el plano anterior
15 medido en el sentido de las agujas del reloj. Esto da una
configuración en forma rómbica (idealmente un rombo) con un
ángulo interior de 2θ bisecado por la diagonal A de la Figu-
ra 3 que corre en el plano normal al eje del tubo alrededor
de la circunferencia del mismo. El tamaño y la forma de los
20 rombos formados por la intersección de los hilos está defini-
do por el ángulo de arrollamiento, θ , y por la diagonal A.

25 Se utilizan unos ángulos de arrollamiento de 3 a 52°
(preferiblemente de 25 a 35°) y unas diagonales A de 0,05 a
0,8 pulgadas (1,27 a 20,3 mm) (preferiblemente de 0,1 a 0,3
pulgadas, 2,5 a 7,6 mm). Preferiblemente, la distancia perpen-
dicular (B) entre hilos paralelos sucesivos que forman los
lados opuestos del rombo es por lo menos de 0,05 pulgadas
(1,27 mm) ($B = \text{diagonal A} \cdot \text{sen } \theta$). Estos parámetros se calcu-
lan para la superficie interior del tubo.

30 Para algunos dibujos, puede ser necesario arrollar dos

1 o más capas a un valor dado de A y θ antes de formar el rombo. En estos casos, los rombos se formarán a partir de capas de hilo no adyacentes.

5 La coincidencia de las aperturas en forma rómbica sobre las capas sucesivas de hilo puede ser controlada para formar conductos que son aproximadamente radiales o conductos que siguen una trayectoria curvada de dentro a fuera.

10 Además de arrollar para formar dibujos uniformes, pueden proporcionarse mezclas de dos o más aperturas de diferente tamaño mediante una modificación apropiada del arrollamiento. El tubo arrollado puede ser cortado para obtener la rejilla.

Cocción

15 El tubo o rejilla con el compuesto de recubrimiento se seca y calienta. Durante este calentamiento o tratamiento de cocción, solidifica la composición de recubrimiento presente sobre el hilo de fibra de vidrio cristalizante. La composición de recubrimiento típica requerirá temperaturas comprendidas aproximadamente entre 350° y 800°C para separar la mayor parte de las sustancias volátiles y desarrollar la cristalinidad y la resistencia en el recubrimiento. Esta calefacción convierte los precursores de la composición de recubrimiento en los óxidos (v.g. alúmina). Bajo ciertas circunstancias, v.g. alto nivel de precursor en la composición de revestimiento, el proceso de cocción puede producir pequeñas grietas en el recubrimiento cerámico debido al encogido que se produce. Estas son preferiblemente "sanadas" por aplicación de una o más aplicaciones adicionales de la composición de recubrimiento al tubo, con secado y cocción moderada entre cada capa. Estas aplicaciones adicionales aumen-

20

25

30

1 tan la resistencia del tubo al alabeo o deformación durante
la cocción a alta temperatura, especialmente cuando se cuecen
sin soporte en posición vertical.

5 Las estructuras constituídas por hilos de vidrio re-
cubiertas con recubrimientos de cerámica se calientan después
a temperaturas más altas para desarrollar fases cristalinas
en las fibras de vidrio y para producir reacciones entre las
fibras y el recubrimiento cerámico. Esta calefacción puede
ser continua con la calefacción moderada previa.

10 La presencia de las fases cristalinas proporciona la
buena estabilidad bajo carga de las estructuras. Con objeto
de conseguir las fases cristalinas necesarias a las fibras
en los hilos aquí utilizados, la estructura se calienta a la
temperatura de cristalización y se mantiene aproximadamente
15 a esa temperatura para desarrollar la cristalinidad en las
fibras, habitualmente entre unos 1200 y 1400°C, pero debe en-
tenderse que si se emplea un vidrio nucleado, la velocidad
de cristalización a temperaturas más bajas puede ser prácti-
ca. Habitualmente, son necesarias entre 0,25 y 24 horas de
20 calefacción para obtener el grado deseado de cristalinidad.
Calentando a temperaturas más altas generalmente se reduce
el tiempo requerido para desarrollar la cristalinidad deseada.
Para cualquier sistema, existe una temperatura de calefacción
máxima más allá de la cual el tubo se deformará bajo su pro-
25 pio peso. Por ejemplo, esta temperatura es próxima a 1450°C
durante unas 0,5 horas para los tubos que contienen fibras de
vidrio S y alúmina.

30 La calefacción debe realizarse con lentitud suficiente
para permitir la solidificación de la composición de recubri-
miento antes de que se alcance la temperatura de ablandamien-

1 to del vidrio cristalizabile con objeto de impedir que la es-
estructura se alabee y deforme. Así, la estructura final obteni
da después de la calefacción o cocción es una estructura en
la que las fibras del hilo han sido cocidas a fibras de vi-
5 drio-cerámica que son parcialmente cristalinas y parcialmen-
te están sinterizadas entre sí. Las fases cristalinas en las
fibras de vidrio-cerámica constituirán entre el 60 y el 100 %
de las fibras del hilo en peso; preferiblemente, sin embargo,
las fases cristalinas constituirán por lo menos el 90 % en
10 peso.

Una vez completada la calefacción o cocción de crista-
lización, las estructuras se enfrían lentamente para evitar;
los choques térmicos. Las velocidades de calefacción y las
temperaturas de cristalización para diversos vidrios crista-
15 lizables pueden ser determinadas por medidas sobre modelos,
como describe P.W. McMillan, "Glass-Ceramics", Academic Press
of New York, 1964.

Compendio del proceso

20 Un procedimiento preferido utiliza un hilo de fibras
de vidrio silíceo que comprende 61-66 % de SiO_2 , 20-26 % de
 Al_2O_3 y 9-15 % de MgO . Una composición de recubrimiento cons-
tituida esencialmente por alúmina y un precursor de alúmina
se aplica al hilo (en una cantidad tal que dé un recubrimien-
to cerámico equivalente al 27-34 % del peso del tubo final)
25 antes de que el hilo sea arrollado al tubo. El tubo arrolla-
do se seca a 150°C , se calienta a unos 600°C , se mantiene a
esa temperatura durante 45 minutos y se enfría. La composi-
ción de recubrimiento de alúmina adicional se aplica en una
cantidad tal que dé un recubrimiento ccerámico equivalente al
30 9-12 % del peso del tubo final y el tubo se seca a 150°C . El

1 tubo seco se cuece a unos 1350-1440°C en un periodo de 2,5 a
8 horas, se mantiene a la temperatura máxima durante 0,25 a
5 24 horas y se enfría. Todavía mejor, toda la composición de
recubrimiento se aplica antes de que el tubo se arrolle para
dar el tubo final conteniendo 36-46 % en peso de un recubri-
miento cerámico.

Opcionalmente, la composición de recubrimiento adicio-
nal puede ser agregada al tubo cocido anterior en una canti-
dad tal que dé un recubrimiento cerámico equivalente al 5-
10 25 % del tubo final y el tubo se calienta a una temperatura
moderada (alrededor de 900°C) para formar un buen substrato
para un catalizador (v.g. Ejemplo 5).

El artículo acabado

15 Los hilos de vidrio-cerámica de las estructuras coci-
das generalmente tendrán una forma aplastada como muestra la
Figura 4. La relación de la dimensión máxima a la mínima en
una sección transversal perpendicular a la longitud del hilo
oscilará aproximadamente entre 1:1 y 15:1.

20 La estructura cocida retiene las aperturas presentes
en la estructura no cocida, es decir, las aperturas en forma
rómica 11 y la mayoría de los conductos entre hilos 22. Estos,
más los canales 20, proporcionan una estructura permeable a
los fluidos que permite el paso de los fluidos, especialmente
25 de los gases. La estructura cocida debe su gran resistencia
a la temperatura y su integridad a las porciones cristalinas
de las fibras, al recubrimiento cerámico y a las uniones de
hilo a hilo que son debidas al recubrimiento cerámico, a la
interfase recubrimiento-fibras, fibras sinterizadas o una com-
binación de estos efectos.

30 La estructura cocida puede ser recubierta con un cata-

1 lizador y de esta manera utilizada como substrato o soporte
de catalizador. Los catalizadores adecuados son los metales
nobles (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt) en forma elemental o de óxi-
do y los óxidos, vanadatos, cromatos, cromitos, manganatos,
5 manganitos, estannatos, molibdatos, wolframatos, niobatos o
tantalatos de hierro, cobalto, níquel, cromo, manganeso, co-
bre, cinc, plata y cadmio y las sales de las tierras raras.
Estos catalizadores pueden ser aplicados sobre las estructu-
ras por absorción de un compuesto adecuado que contiene el
10 componente catalítico activo o inhibición del componente ac-
tivo o precursor del mismo de una suspensión, seguido de se-
cado y conversión al componente activo. Puede ser conveniente
cubrir la estructura con un material refractario de gran su-
perficie específica, adecuadamente inerte, antes de agregar
15 el catalizador. Habitualmente, la actividad catalítica impli-
ca la oxidación del monóxido de carbono, hidrocarburos y/o
restos de hidrocarburos o reducción de los óxidos de nitróge-
no. La estructura cocida procedente de los componentes origi-
nales conteniendo un catalizador puede presentar actividad
20 catalítica en la conversión de los contaminantes de los hu-
mos de escape en compuestos inofensivos.

Los productos preferidos de la invención tienen una
resistencia a la compresión de 30 psi ($2,1 \text{ kg/cm}^2$) como míni-
mo (todavía mejor de 100 psi, $7,0 \text{ kg/cm}^2$, como mínimo), una
25 temperatura de rotura por termofluencia, medida bajo una fuer-
za de compresión de 4 psi ($0,28 \text{ kg/cm}^2$) como mínimo, superior
a 1200°C (todavía mejor de 1400°C por lo menos), una caída de
presión entre aproximadamente 1 y 100 pulgadas (2,5 y 250 cm)
de agua y todavía mejor inferior a 20 pulgadas (50,8 cm). Los
30 productos preferidos de la invención tienen una resistencia

1 al choque térmico porque retienen una resistencia a la compresión de por lo menos
30 psi ($2,1 \text{ kg/cm}^2$) (y hasta tan alta como 300 psi, 21 kg/cm^2) después de cinco
ciclos de: colocar una unidad fría en una estufa a 950°C , calentar durante 5 minu-
5 5 minutos. Las propiedades de este material que lo hacen un candidato notable
para los catalizadores de los humos de escape de automóviles son también útiles
en las transformaciones químicas tales como conversión de hulla en combustibles
líquidos o gaseosos, amoxidación de propileno a acrilonitrilo y refinado de petróleo
10 crudo. Además, estas propiedades son interesantes para los dispositivos de re-
ducción de humos industriales o reacciones de tratamiento de aguas residuales
como oxidación del amoníaco.

Procedimientos de ensayo

15 La temperatura de ablandamiento de un hilo se obtiene colocando un trozo
de hilo de 2" (5,1 cm) a través de los lados de una cápsula de aúrina de
una anchura de 1" (2,5 cm) aproximadamente, de manera que se extiendan unas
longitudes aproximadamente iguales más allá de ambos lados, calentando la cáp-
sula y la fibra en un homo y elevando la temperatura por incrementos de 100°C
hasta que el hilo se alabea en cualquier extremo o en el centro.

20 Las fases cristalinas en una fibra u otro producto son determinadas por
exploraciones con el difractor de rayos X de muestras en polvo. Los análisis
semicuantitativos proceden de la comparación de las intensidades de los picos
de la exploración de la muestra con las intensidades de los picos de unos pa-
trones adecuadamente preparados (véase: "X-Ray Difracción" por H.P. Klug
y L.E. Alexander, publicada por John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954, págs. 410-439).

25 Los resultados de la cristalinidad cuantitativa se
basan en la comparación directa de las exploraciones difrac-
tométricas de la muestra con los patrones, utilizando un di-
fractómetro de rayos X Philips, en el modo de reflexión con
radiación $\text{Cu-K}\alpha$, como sigue: el contenido en α -cordierita es
30 el promedio de los análisis calculados a partir de los picos
de $8,48 \text{ \AA}$ y $3,14 \text{ \AA}$; la cristobalita se calcula a partir del

1 pico 4,05-4,10 Å después de restar la intensidad debida a la
α-cordierita (intensidad 0,377 x 8,48 Å⁰); el contenido en
mullita es el promedio de los análisis calculados a partir de
5 los picos 5,39 y 2,69 Å⁰. Los resultados tienen una precisión
de ± 15 % de los valores registrados.

Las características microestructurales de los artículos
de esta invención, tales como porosidad del hilo, tamaño del
hilo sinterizado, distribución del componente y tamaño y dis-
tribución de los huecos son determinadas microscópicamente.
10 Las secciones longitudinales y transversales pulimentadas
de la pared del tubo son observadas en un microscopio de luz
reflejada y/o en un microscopio electrónico exploratorio.
Los extremos fracturados del hilo también son observados por
microscopía electrónica exploratoria. La porosidad del hilo
15 es determinada microscópicamente utilizando secciones trans-
versales o longitudinales y cualquiera de los procedimientos
analíticos corrientes (v.g. análisis lineal, recuento de puntos), como se des-
cribí en general en la obra "Ceramic Microstructure", editada por Fulrath y
Pask, publicada por John Wiley and Sons, Inc., New York, 1968, especialmente
20 págs. 25-53 y 187-207. Los valores de la porosidad del hilo para los ejemplos
se determinaron por análisis lineal de fotomicrografías de secciones transver-
sales. El espesor del recubrimiento, las dimensiones de los huecos y del hilo son
medidos directamente por exámenes microscópicos de secciones
transversales y longitudinales con aumentos adecuados. La can-
25 tidad de recubrimiento y la cantidad de áreas fundidas dentro
de un hilo son determinadas por técnicas analíticas microscópi-
cas, utilizando de nuevo, por ejemplo, análisis lineal, recu-
ento de puntos o un análisis de áreas. La espectrometría de
rayos X no dispersiva en el microscopio electrónico exploratorio
30 ayuda a diferenciar un componente de otro (v.g. la interfase de reacción)

1 definiendo perfiles elementales.

El porcentaje de óxidos refractarios presentes en el hilo componente de las estructuras se determina por análisis de microsonda electrónica. Una sección de la estructura, preparada para el examen microscópico por empotramiento y pulimento, se examina en una microsonda electrónica. El análisis cuantitativo para los óxidos refractarios, habitualmente Al_2O_3 y/o MgO , se realiza utilizando técnicas de microsonda normales de acumulación de impulsos y comparación con patrones, como se describe en la obra Electron Beam Microanalysis, D.R. Beaman y J.A. Isasi, ASTM Special Technical Publication 506, American Society for Testing and Materials, Phila., 1972.

La rotura por termofluencia es una medida de las propiedades de soporte de la carga a alta temperatura de las estructuras. Las estructuras se colocan verticalmente con un peso equivalente a una fuerza de 4 a 10 libras/pulgada² ($0,28$ a $0,70$ kg/cm^2) de área de la pared transversal del tubo, en una estufa a unos $600^{\circ}C$. La temperatura se eleva lentamente con periodos de mantenimiento de 0,5 horas, a incrementos de unos $100^{\circ}C$, hasta más allá de $1000^{\circ}C$ hasta que la estructura evidentemente se abomba, riza, alabea o rompe. La temperatura ($^{\circ}C$) a la cual sucede esto se denomina la "temperatura de rotura por termofluencia". Como se observa en la Tabla I, la resistencia a la rotura por termofluencia aumenta a medida que aumenta el grado de cristalinidad presente en las fibras de las estructuras.

La resistencia a la compresión de las estructuras se determina por aplastamiento de la estructura a la temperatura ambiente (si es un tubo, se aplasta a lo largo de su eje

1 longitudinal) entre dos placas de acero planas que se mueven
a una velocidad de 0,10 pulgadas/minuto (2,5 mm/minuto) so-
bre un instrumento Instron. La resistencia a la compresión
se registra como la fuerza de ruptura en libras (lb) (kilo-
5 gramos (kg)) y en libras/pulgada² (psi) (kg/cm²)) obtenida
dividiendo la fuerza de ruptura por el área transversal de
la pared del tubo.

La caída de presión es una medida de la resistencia de
la estructura al paso del gas. Se expresa como la caída de
10 presión (ΔP) en pulgadas (cm) de agua y se determina hacien-
do pasar aire ambiente a 150 pies³/minuto (4,25 m³/minuto)
a través de las paredes de la estructura y midiendo la pre-
sión. La base del tubo se mantiene contra un collarín hermé-
tico al extremo de un conducto y la parte superior del tubo
15 se tapona con una placa.

La densidad de la pared (una densidad aparente) se cal-
cula a partir del peso de la estructura y su volumen total.
Las densidades aparentes de los productos de la invención
oscilan aproximadamente entre 0,5 y 1,5 g/cm³. Las densida-
20 des de los componentes sólidos de los productos de la inven-
ción oscilan entre 2,5 y 3,2 g/cm³.

El ensayo de interrupción de la ignición se realiza en
una basada de motor de 350 C.I.D. (5,7 litros de desplaza-
miento), utilizando la mitad de los gases de escape. El mo-
25 tor se estabiliza a una temperatura de unos 800°C de entrada
al cartucho (es decir, un tubo recubierto con catalizador
de platino montado en un reactor, como muestra la Figura 5),
situado a la derecha después del distribuidor de escape, con
el motor a 2500 rpm. Se retira la carga del motor y se lleva
30 la mariposa totalmente abierta hasta 3000 rpm. En este punto

1 se interrumpe la ignición y el motor se va parando (denomi-
nado dieselando) durante unos 10 segundos. Durante la parada
del motor se producen numerosas explosiones. Esta secuencia
se repite 10 veces para asegurarse de que las muestras son
5 adecuadamente expuestas a los golpes de combustible sin que-
mar e impulsos de presión (ondas de choque procedentes de
las explosiones). En el extremo de salida se han medido tem-
peraturas superiores a 1260°C , pero la respuesta del dispo-
sitivo medidor de la temperatura no es suficientemente rápi-
da para medir las temperaturas reales más altas desarrolla-
10 das, que se cree que son superiores a 1450°C .

La resistencia al choque térmico de los productos se
determina colocando un producto frío en una estufa a 950°C ,
calentando durante 5 minutos, sacando de la estufa y enfriando
15 al aire a la temperatura ambiente durante 5 minutos. Este
ciclo se prosigue cuatro veces más y se mide la resistencia
a la compresión. Después de cada ciclo, el producto se ins-
pecciona visualmente utilizando cinco aumentos. Se considera
que un producto falla en el ensayo de choque térmico cuando
20 se observan grietas suficientes en regiones localizadas para
constituir la formación y propagación de una grieta. Bajo es-
ta definición, se produce la rotura cuando varios hilos adya-
centes se agrietan formando una grieta continua de aproxima-
damente $1/4''$ ($6,3\text{ mm}$) de longitud más, o cuando se observan
25 varias roturas de hilos individuales dentro de una región lo-
calizada, v.g. un montón de roturas que no están necesaria-
mente alineadas para formar una grieta en propagación pero
que tampoco están al azar en virtud de su densidad ($12/\text{pul-}$
 gada^2) ($2/\text{cm}^2$). Unas roturas del hilo individuales escasamen-
30 te distribuidas alrededor de la unidad no constituyen un

1 fallo por choque térmico. Debe observarse que es una medida
cualitativa de una gran calidad y que muchas unidades que
"fallan" todavía son unidades duraderas y resistentes, como
se demuestra en los ejemplos.

5 Se cree que la excelente resistencia al choque térmico
de los productos de esta invención es debida en parte a la
presencia de la fase de vidrio-cerámica como fibras indivi-
duales o parcialmente sinterizadas en lugar de estar como
una estructura monolítica totalmente fundida y también en
10 parte al menor contenido de cristobalita debido a la interfa-
se de reacción. Estos dos factores son provocados por la
distribución uniforme y la buena penetración de un compues-
to de recubrimiento adecuado en el hilo de fibra de vidrio.

EJEMPLO 1

15 Se doblan y tuercen 12 cabos de hilo de filamento con-
tinuo de vidrio S (menos de 1 vuelta/pulgada, 2,5 cm) para
dar un denier total del hilo de 3650 aproximadamente. Este
hilo se sumerge en una composición de revestimiento que con-
tiene 25 partes de solución de vidrio soluble (Na_2SiO_3) de
20 40-42° Baumé (alrededor de 40 % de sólidos), 100 partes de
agua y 100 partes de α -alúmina finamente dividida con nin-
guna partícula mayor de 2 micras (A-16 SG, alrededor de
99,7 % de Al_2O_3 , vendido por Aluminum Co. of America). El
hilo recubierto se arrolla helicoidalmente sobre un núcleo
25 de 2,1" (5,3 cm) de diámetro externo, en forma entrecruzada,
utilizando un ángulo de arrollamiento θ de 39° y una diagonal
A de 0,23 pulgadas (5,8 mm). El hilo se arrolla en espiras
helicoidales separadas a una distancia de unos 3 mm. El nú-
cleo está constituido por un tubo de acero inoxidable inter-
30 no recubierto con varias capas de una toalla de papel y cu-

1
bierto con lámina de aluminio pesada. Los tubos arrollados se secan a 150°C, se retira el núcleo de acero inoxidable y los tubos se calientan a 550°C durante 5 a 60 minutos para quemar cualquier papel residual.

5
Después se retira la lámina de aluminio y el tubo restante de hilo de fibra de vidrio cristalizabile se coloca en una estufa a una temperatura no superior a 600°C.

10
Cinco de estas muestras, marcadas con A, B, C, D y E, se calientan y cuecen en la forma descrita en la siguiente Tabla I y se determina su cristalinidad y su rotura por termofluencia con los resultados mostrados en la Tabla I.

15
Las muestras A, B, D y E se calientan a la temperatura máxima durante un periodo de 6-8 horas, a velocidad constante. La muestra C se calienta a 900°C, se enfría a la temperatura ambiente y después se calienta lentamente a 1280°C durante un periodo de 6-8 horas, a velocidad constante. Todas las muestras se enfrían por debajo de 600°C durante un periodo de 16 horas.

20
La estimación cualitativa de la cristalinidad se basa en el examen del diagrama de difracción de rayos X en película para la distancia interplanar de 8,5 Å para la α -cordierita. Los análisis semicuantitativos se basan en las exploraciones con el difractómetro de rayos X que muestran la α -alúmina para todas las muestras y la mullita en el intervalo de 5-12 % para las muestras C, D y E. Basándose en los análisis y en el contenido original de vidrio, se calcula que las fibras de vidrio originalmente en las muestras C, D y E se han cristalizado un 65 %, un 99 % y un 72 %, respectivamente.

25
30

TABLE I

Muestra	Temperatura máxima alcanzada	Tiempo a la temperatura máxima	Cristalinidad (α-cordierita)	Fases cristalinas*		Temperatura de rotura por termofluencia, °C
				% C	% CR	
A	900°C	1 hora	ninguna	0	0	880
B	1030°C	1 hora	ninguna	0	0	1130
C	1280°C	1 hora	alguna	24	27	1230
D	1400°C	1 hora	muy cristalina	63	15	1400
E	1280°C	48 horas	muy cristalina	42	14	

* C, α-cordierita; CR, cristobalita.

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA I

5

<u>Muestra</u>	<u>Temperatura máxima alcanzada</u>	<u>Tiempo a la temperatura máxima</u>	<u>Cristalinidad (α-cordierita)</u>
A	900°C	1 hora	ninguna
B	1030°C	1 hora	ninguna
C	1280°C	1 hora	alguna
D	1400°C	1 hora	muy cristalina
E	1280°C	48 horas	muy cristalina

10

* C, α -cordierita; CR, cristobalita.

15

20

25

30

TABLA I

la ura a	Cristalinidad (α -cordierita)	Fases cristalinas*		Temperatura de rotu- ra por termofluencia, °C
		% C	% CR	
	ninguna	0	0	880
	ninguna	0	0	1130
	alguna	24	27	1230
	muy cristalina	63	15	1400
s	muy cristalina	42	14	

1 Los artículos acabados, con un diámetro externo de
2,75" (7,0 cm), un diámetro interno de 2,2" (5,6 cm) y
una longitud de 6,6" (16,8 cm), pesan aproximadamente 300 g
y todos contienen alrededor de 20 % en peso de recubrimien-
5 to cerámico, excepto el artículo D que tiene alrededor del
18 % calculado sobre el balance de materiales.

 Se observa en la Tabla I que el grado de cristalini-
dad de las muestras A-E aumenta a medida que aumenta la tem-
peratura máxima y también aumenta a medida que se alarga el
10 tiempo mantenido a la temperatura máxima (compárense las
muestras C y E).

 Los artículos A, B y C tienen unas resistencias a la
compresión en el intervalo de 147 a aproximadamente 390 li-
bras (66,7 a 177kg), es decir de 69 a 182 psi (4,9 a 12,8
15 kg/cm²).

 Las micrografías electrónicas estereoesploratorias de
los tubos fracturados demuestran que las paredes de los ar-
tículos B-E contienen fibras parcialmente sinterizadas mien-
tras que la pared del artículo A contiene fibras esencialmen-
20 te no sinterizadas (separadas).

EJEMPLO 2

 Se obtienen resultados similares a los del Ejemplo 1
con la siguiente composición de revestimiento:

25 350 partes de una dispersión al 60 % de alúmina del Ejem-
plo 1 en agua

292 partes de clorhidróxido de aluminio $[Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O]$

221 partes de agua

7,9 partes de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

4,4 partes de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

30 8,1 partes de ácido clorhídrico concentrado.

1 Un tubo refractario integral, fabricado utilizando el procedimiento de la muestra D del Ejemplo 1, tiene las siguientes características:

porosidad del hilo - alrededor del 55 %;

5 Los canales entre segmentos de fibras de vidrio-cerámica parcialmente sinterizadas presentan una relación media de longitud a anchura de aproximadamente 8:1, con un intervalo de 1:1 a 30:1;

10 el tubo tiene una densidad de pared de alrededor de 80 libras/pie³ (1,28 g/cm²);

15 los hilos presentan una relación media de aproximadamente 5:1 para las dimensiones máxima/mínima en las secciones transversales perpendiculares a la longitud del hilo, con un intervalo de 2:1 a 7,1 aproximadamente y

20 el análisis de rayos X del tubo indica la presencia de α -cordierita (65 %), cristobalita (19 %) y mullita (13 %), indicando la presencia de una interfase de reacción, además de α -alúmina; basado sobre el contenido en vidrio original (82 %), se calcula que las fibras de vidrio-cerámica contienen 99+% de fases cristalinas estables.

EJEMPLO 3

25 Se repite el procedimiento general utilizado para fabricar el artículo C del Ejemplo 1, a excepción de que el tubo se calienta a 1280°C durante 48 horas antes del lento enfriamiento a 650°C y extracción de la estufa. El producto es resistente y tiene una caída de presión de unas 11 pulgadas (28 cm) de agua. El tubo final tiene una longitud de 30 6 5/8" (16,8 cm), pesa 392 g y tiene un diámetro interno

1 (D.I.) de 2 1/8" (5,4 cm) y un diámetro externo de 3" (7,6
cm). Los extremos cortados (0,75", 1,9 cm) están cubiertos
con un cemento de encolado y recubrimiento comercial para al-
ta temperatura (cemento "Cera-Kote", fabricado por Johns
5 Manville Co., de Denver, Colorado) y se seca a 150°C. El tu-
bo se empapa en una solución de resinato de platino nº A-1121
al 12 % de Pt (fabricado por Engelhard Industries) y se cue-
ce a 400°C durante 30 minutos para formar un recubrimiento
catalizador final de platino de 1,25 g.

10 El tubo refractario integral se coloca después en un
reactor como el mostrado en la Figura 5, que se ajusta al
sistema de escape ayudado por una bomba de aire de un auto-
móvil Mercury 1971. Convierte el 94 % del CO y el 64 % de los
hidrocarburos de los gases de escape, cuando el automóvil se
15 hace funcionar en un dinamómetro a una velocidad equivalente
a 20 millas/hora (32 km/hora) en la carretera. El tubo man-
tiene su integridad y su resistencia durante 52.000 millas
(83.200 km) de marcha en carretera. El tubo tiene una poro-
sidad del hilo del 26 %.

20 EJEMPLO 4

Se doblan y tuercen 6 cabos de hilo de 600 deniers
de filamento continuo de vidrio S (diámetro del filamento:
11-12 micras) (1,0 torsiones en Z/pulgada, 2,5 cm) para dar
un hilo que contiene alrededor de 2448 filamentos y tiene un
25 denier total de 3600. El hilo se hace pasar a través de una
composición de revestimiento y se arrolla helicoidalmente
a 75 pies/minuto (22,9 m/minuto) sobre un núcleo en forma
entrecruzada, utilizando un ángulo de arrollamiento θ de 27°
y una diagonal A de 0,14" (3,5 mm). El núcleo con un diámetro
30 de aproximadamente 1,8" (4,6 cm) está constituido por un tubo

1 de acero inoxidable cubierto con una capa de toalla de papel
y una capa superpuesta de lámina de aluminio pesado (5 mils,
0,13 mm). El tubo se calienta con aire caliente procedente de
5 una pistola de calor para secarlo parcialmente a medida que
es arrollado. Se continúa arrollando durante unos 12 a 15
minutos. El tubo de hilo y el forro de aluminio se sacan del
núcleo de acero, se secan en una estufa a 150°C durante 30 mi-
nutos y después se retira el forro de aluminio. Si el tubo
10 contiene toda la composición de recubrimiento que es desea-
ble, se calienta a 1400°C y se enfría en un horno de túnel
utilizando un ciclo de 15 horas. El ciclo de calefacción
(aproximadamente) es de 100° a 700°C en 3,75 horas, después
a 1200°C en 1,25 horas y se mantiene durante 1,25 horas a es-
ta temperatura, a continuación se pasa a 1400°C en 0,5 horas
15 a cuya temperatura se mantiene durante 0,75 horas y después
se enfría a 100°C en 7,5 horas.

20 Cuando se desea una composición de recubrimiento adi-
cional, en lugar de calentar a 1400°C, el tubo seco se ca-
lienta a 600°-700°C en un horno en unas 2 horas, se mantiene
a esa temperatura durante 1 hora y después se enfría en el
horno con la puerta abierta y la corriente desenchufada. Los
tubos enfriados se sumergen en la composición de recubri-
miento, se escurren y secan a 150°C. Esta secuencia de coc-
ción baja, inmersión y secado se repite hasta que se ha ad-
25 quirido la cantidad deseada de composición de recubrimiento.
Después el tubo se cuece a 1400°C como se ha descrito antes.

30 El procedimiento anterior se sigue utilizando las com-
posiciones de recubrimiento dadas en la Tabla II, con las
partes en peso de cada componente indicadas en dicha Tabla.
La letra "A" designa las partículas de α -alúmina del Ejem-

1 plo 1. Se utiliza ésta así como una suspensión acuosa dis-
persa. Las composiciones se preparan para formar una buena
dispersión de cualquier material insoluble. Por ejemplo, las
5 composiciones de los artículos c y f se muelen a bolas duran-
te la noche. Las partículas de espinela tienen un diámetro
que oscila entre 1 y 5 micras. Se utiliza un espesador de
metilcelulosa (Methocel 90 HG fabricado por la Dow Chemical
Co. de Midland, Michigan) para el artículo f.

10 La cerámica formada a partir de cada componente de la
composición de recubrimiento, después de calentar, está mos-
trada bajo el encabezamiento "recubrimiento cerámico - tipo"
en la Tabla II. Se sobreentiende que pueden formarse compues-
tos de dos o más óxidos diferentes presentes.

15 La cantidad de recubrimiento cerámico en el tubo co-
cido final obtenido por aplicación de la composición de recu-
brimiento al hilo antes de arrollar el tubo (es decir,
"aplicación en línea") viene expresada como un porcentaje
del peso final del tubo bajo la columna a de la Tabla II. La
columna b da la cantidad de recubrimiento cerámico adicional
20 obtenido en una o más aplicaciones después del arrollado. Los
artículos d y e se preparan con solamente una aplicación des-
pués del arrollado mientras que en los artículos g y h se em-
plean dos. La columna c da el recubrimiento total aplicado al
hilo y al tubo.

25 Los valores del recubrimiento cerámico anterior son el
promedio de dos muestras, excepto en el caso de un artículo
único d.

30 Los tubos completamente cocidos presentan unos pesos
por término medio que pueden llegar a ser de hasta 223 g
(artículo d). Las longitudes son de $3,0 \pm 0,1$ " ($7,6 \pm 0,25$ cm);

1 los diámetros externos son de $2,8 \pm 0,1$ " ($7,1 \pm 0,25$ cm), los diámetros internos son $1,8 \pm 0,1$ " ($4,6 \pm 0,25$ cm).

5 Las propiedades de los tubos finales se encuentran en la Tabla III. La caída de presión (ΔP) y la densidad de las paredes (calculada a partir de las dimensiones y el peso) son los promedios de dos muestras.

10 Bajo el encabezamiento "Fases cristalinas" de la Tabla III se encuentran los análisis de la α -cordierita (C), cristobalita (CR) y otras fases encontradas tales como α -alúmina (A), mullita (M), espinela (S), zirconia (Z) y zirconio (ZI). Los análisis para la mullita oscilan entre 10 y 25 % e indican la presencia de una interfase de reacción.

15 Los análisis indican que las fibras de vidrio en los artículos a-f han sido cristalizadas hasta un grado de 99+% mientras que los artículos g y h presentan una cristalización del vidrio del 82 y 57 %, respectivamente. A la vista del bajo contenido en cristobalita del artículo h, en combinación con la presencia de zirconio ($ZrO_2 \cdot SiO_2$), presumiblemente en la interfase, el vidrio se ha cristalizado por lo menos en un 60 %.

20 El alto contenido de cordierita de los artículos e y f se cree que es debido a la reacción de sílice procedente de la fibra con MgO y alúmina o espinela ($MgO \cdot Al_2O_3$) en la interfase de la fibra.

25 El artículo e tiene una temperatura de rotura por termofluencia (carga de 6,6 psi, $0,46 \text{ kg/cm}^2$) superior a $1440^\circ C$.

30 Las paredes de todos los productos contienen fibras parcialmente sinterizadas, estando situadas no más del 20 al 30 % de las fibras en áreas fundidas.

1 Los artículos c, e y f tienen porosidades del hilo de 26, 26 y 27 %, respectivamente.

TABLA II

5	Composición de recubrimiento (partes en peso)	Tipo	Recubrimiento cerámico		
			% del peso final		
			a	b	c
	<u>a</u> A(60), HCl concentrado (0,48), agua(40)	Al ₂ O ₃	39	0	39
	<u>b</u> eta-alúmina(975), HCl concentrado (10), agua(800)	Al ₂ O ₃	32	0	32
10	<u>c</u> gamma-alúmina(680), agua(720), ácido acético glacial hasta pH 5	Al ₂ O ₃	35	0	35
	<u>d</u> A(590), AlCl ₃ .6H ₂ O (940), agua (810)	Al ₂ O ₃	18	17	35
15	<u>e</u> A(248), Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .4H ₂ O (520), agua (592)	Al ₂ O ₃ /MgO 1:1*	-	-	34
	<u>f</u> espinela(300), Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (220), agua (825), espesante(3)	(MgO.Al ₂ O ₃)/ Al ₂ O ₃ 7,2:1*	27	0	27
20	<u>g</u> Al ₂ (OH) ₅ Cl.2H ₂ O(50), agua(50)	Al ₂ O ₃	5	18	23
	<u>h</u> acetato de zirconio, ZrO ₂ , agua	ZrO ₂	-	-	42

* relación molar

25

30

TABLA III

RESISTENCIA A LA COMPRESION

	Tal como resulta de la cocción		Después de cho		Choque térmico	Δ P		Densidad de la pared	Fases cristalinas		
	Libras kg	psi	kg/cm ²	psi		cm de agua	pulgadas de agua		%	%CR - Otros	
a	337	153	79	84	5,9	23	9	0,99	47	18	M-A
b	155	70	40	42	3,0	33	13	33,0	0,88	15	M-A
c	375	170	106	28	2,0	58	23	0,93	56	7	M-A
d	674	306	187	75	5,3	140	55	1,17	63	14	M-A
e	362	164	103	127	8,9	46	18	0,92	84	5	A-S
f	620	281	187	31	2,2	89	35	0,91	71	15	S
g	191	87	50	69	4,9	41	16	1,01	45	12	M-A
h	1070	485	299	-	-	2	-	1,24	32	1	Z-ZI

1

5

10

15

20

25

30

TABLA III

que nico	ΔP		Densidad de la pared		Fases cristalinas		
	cm de agua	pulgadas de agua		g/cm ³	%C	%CR	Otros
	23	9		0,99	47	18	M-A
	33	13	33,0	0,88	65	15	M-A
	58	23		0,93	56	7	M-A
	140	55		1,17	63	14	M-A
	46	18		0,92	84	5	A-S
	89	35		0,91	71	15	S
	41	16		1,01	45	12	M-A
				1,24	32	1	Z-ZI

EJEMPLOS 5 y 6

1 Um hilo de 3600 deniers con 1,0 vueltas Z/pulgada
(cada 2,5 cm) de filamento continuo de vidrio S impregnado
5 a 150 pies/minuto (45,7 m/minuto) unos tubos de 1,75" (4,4 cm)
de diámetro externo, de cartón, sobre núcleos arrolladores.
La composición de recubrimiento se prepara mezclando los si-
guientes ingredientes en el orden dado:

360 partes de una solución acuosa al 50 % de $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$

2,75 partes de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

11,0 partes de ácido clorhídrico concentrado (alrededor de
37 % de HCl)

130,0 partes de partículas de α -alúmina con un tamaño medio
de partícula de aproximadamente 0,5 micras.

15 La mezcla se agita durante 6 a 12 horas para disolver
los ingredientes solubles y después se trata durante 4 horas
en un molino de molienda en mojado Sweco Vibro-Energy (mode-
lo M45L de la Sweco Co., Los Angeles, California) para obte-
ner una buena dispersión y romper los agregados de alúmina
20 (98 % de las partículas no mayores de 2 micras). Esta disper-
sión, con una viscosidad de unos 120 centipoises a 30°C, se
diluye con una pequeña cantidad de agua hasta una viscosidad
de 65-85 centipoises a unos 26°C.

25 El hilo se hace pasar en contacto con una ranura en
un rodillo que se sumerge en la composición de recubrimiento.
Cada tubo de hilo se calienta mediante una lámpara de radia-
ción o aire caliente a medida que es arrollado para favorecer
el secado. Los tubos de hilo se secan a 100-150°C durante
30 2 horas y después se calientan a velocidad constante desde

1 25°C hasta 600°C en unas 2 ó 3 horas y se mantienen a 600°C
durante 45 minutos. Los tubos cocidos se sumergen en un ba-
ño de la composición de recubrimiento anterior, diluido para
5 dar una viscosidad de 60 centipoises a unos 26°C y se secan
los tubos. Después los tubos se calientan y enfrían en un
horno de túnel utilizando un ciclo de 10 horas con una tempe-
ratura máxima de 1400°C, con el siguiente perfil aproximado:
25 a 600°C en 2,5 horas, 600 a 1200°C en 0,75 horas y se
10 mantiene a 1200°C durante 0,75 horas, 1200 a 1400°C en 0,40
horas y se mantiene a 1400°C durante 0,6 horas y de 1400 a
unos 100°C en 5 horas (equivalente a un cono pirométrico en-
tre 14 y 15). Otros detalles de las preparaciones se encuen-
tran en la Tabla IV.

15 Bajo el encabezamiento "Recubrimiento cerámico", Ta-
bla IV, columnas a y b, se da la cantidad de recubrimiento
cerámico (cocido) como porcentaje del peso final del tubo,
derivado de la aplicación previa al arrollamiento y de la
aplicación o aplicaciones posteriores al arrollamiento del
compuesto de recubrimiento, respectivamente. La columna c
20 da la cantidad final de recubrimiento cerámico como porcen-
taje del peso total del tubo final. Los restantes valores
de la tabla se obtienen en los tubos cocidos finales.

25 El producto del Ejemplo 5 tiene un volumen nominal de
la pared de 25 pulgadas³ (161 cm³) y una porosidad del hilo
de 15 %. La pared contiene fibras parcialmente sinterizadas,
encontrándose alrededor del 10-20 % de las fibras en varias
zonas fundidas. El producto tiene una temperatura de rotura
por termofluencia superior a 1440°C bajo una carga de unas
30 4,5 psi (0,32 kg/cm²).

A un tubo preparado como en el Ejemplo 5 anterior se

1 le da un baño adicional en la composición de recubrimiento,
se seca y se calienta a 900°C en 3 ó 4 horas y se mantiene
a esa temperatura durante media hora. Este tubo final con-
tiene 25, 11 y 11 % de recubrimiento cerámico procedente de
5 las aplicaciones previa al arrollamiento, posterior al arro-
llamiento y posterior a la cocción a alta temperatura, res-
pectivamente. Se aplica al tubo el catalizador (1,5 g de
Pt) sumergiéndolo en una solución de resinato de platino di-
luída con tolueno. Este tubo conteniendo el catalizador so-
10 sobrevive a 10 ciclos del ensayo de interrupción de la ignición
desarrollándose solamente una grieta del calibre de un ca-
bello.

Se prepara otro producto como en el Ejemplo 5, a ex-
cepción de que la cocción final se realiza a una temperatura
15 máxima de 1440°C , con un ciclo de calentamiento y enfriamien-
to de 10 horas, en un horno de túnel. El producto que pesa
512 g y contiene 50 % de recubrimiento cerámico (basado so-
bre el peso total) se recubre con un catalizador de platino
como se ha descrito antes. Sobrevive a 10 ciclos del ensayo
20 de interrupción de la ignición sin ningún indicio de daños.

El producto del Ejemplo 6 tiene un volumen nominal de
pared de 60 pulgadas³ (387 cm^3) y una porosidad del hilo del
20 %. Alrededor del 97 % de las fibras están presentes como
fibras parcialmente sinterizadas, encontrándose el resto de
25 las fibras en un área fundida de la sección transversal.

Un producto preparado por el procedimiento del Ejem-
plo 6 pero con un ciclo de 8,5 horas en el horno a 1400° y
conteniendo 43 % de recubrimiento cerámico recibe una aplica-
ción adicional de recubrimiento cerámico (9 % del peso final
30 del tubo) y se cuece a 900°C . Esta unidad sobrevive a 10 ci-

1 cios del ensayo de interrupción de la ignición sin ningún
daño. Se obtienen resultados similares a los del Ejemplo 6
utilizando otra composición de recubrimiento que contiene
5 58 % de partículas de α -alúmina, 11 % de trihidrato de α -alú-
mina, 0,5 % de ácido clorhídrico concentrado y 31 % de agua
en solamente una aplicación previa al arrollamiento para dar
un artículo acabado que contiene alrededor del 40 % de recu-
brimiento cerámico.

10 Otro producto como el del Ejemplo 6 pero calentado a
1440°C presenta solamente un 7 % de cristobalita y tiene una
porosidad del hilo del 30 %.

EJEMPLO 7

15 Se prepara un hilo de 1200 deniers de filamento conti-
nuo de vidrio S doblando dos cabos de hilo de 600 deniers y
texturando el hilo haciéndolo pasar a través de un chorro de
aire Taslan[®] del tipo indicado en la patente estadounidense
nº 3.545.057, a una velocidad de 150 yardas/minuto (137 m/mi-
nuto) con alrededor de 1,5 % de sobrealimentación utilizando
una presión de aire de 50 psi (3,5 kg/cm²).

20 El hilo se impregna con una composición de recubrimien-
to (60 centipoises) similar a la del Ejemplo 5, haciéndolo
pasar entre un rodillo de acabado y un rodillo exprimidor
cargado con un resorte y es arrollado helicoidalmente a 75
25 pies/minuto (22,9 m/minuto) sobre un tubo de cartón utilizan-
do el procedimiento general del Ejemplo 5. La composición de
recubrimiento se aplica al tubo después de la cocción a 600°C,
se seca el tubo y después se cuece a 1440°C y se enfría en
un horno de túnel en un ciclo de 10 horas. Otros detalles y
30 propiedades se encuentran en las Tablas IV y V, respectiva-
mente.

1 Una unidad realizada como la anterior pero arrollada
durante un tiempo mayor para obtener un peso cocido de 924 g
un diámetro externo de 4,2" (10,7 cm) y un contenido total
de recubrimiento cerámico del 73 % del peso final del tubo,
5 se recubre con catalizador de platino como en el Ejemplo 5.
Esta unidad sobrevive a 10 ciclos del ensayo de interrupción
de la ignición sin ningún daño.

Otra unidad por lo demás similar, conteniendo solamente
10 te 65 % (del peso total) de recubrimiento cerámico, no pre-
senta ninguna grieta después de 5 ciclos de choque térmico.

Las secciones transversales del producto muestran fi-
bras sinterizadas en grupos de 5 ó 10 fibras.

EJEMPLO 8

15 Unas fibras de vidrio continuas (diámetro medio alre-
dedor de 10 micras), conteniendo 61 % de SiO_2 , 20 % de Al_2O_3 ,
15 % de MgO , 2,5 % de B_2O_3 y 1,5 % de Na_2O , en forma de hi-
lo de 6000 deniers, se utilizan con la composición de recu-
brimiento del Ejemplo 5 para hacer tubos permeables a los
flúidos utilizando el procedimiento general del Ejemplo 4.

20 Los tubos reciben un calentamiento final a 1400°C uti-
lizando el ciclo de 10 horas en horno del Ejemplo 5. Otros
detalles del proceso se encuentran en la Tabla IV. Las propie-
dades del producto están dadas en la Tabla V.

25 El examen al microscopio electrónico exploratorio de
una pared fracturada indica que alrededor del 80 % de las
fibras están presentes como fibras sinterizadas, predominan-
temente en grupos (de unas 10 fibras) separados por poros.
Alrededor del 20 % de las fibras están presentes en áreas
fundidas.
30

TABLA IV

Ej.	Recubrimiento cerá mico			θ	Diagonal A		peso, g	Longitud pulgadas cm	D.E. pulgadas cm	D.I. pulgadas cm
	% del peso a	b	c		pulgadas mm	mm				
5	28	15	43	27	0,14	3,6	472	6,0	2,9	1,7
6	29	11	40	27	0,14	3,6	1211	5,8	4,0	1,7
7	43	25	68	34,8	0,14	3,6	504	5,9	3,3	1,8
8	34	15	49	21	0,21	5,3	223	3,1	2,9	1,8

TABLA V

Ej.	Resistencia			Choque tér- mico, Ciclos has ta rotura	P pulgadas cm de de. agua	Densidad de la pared g/cm ³	Fases crista- linas*			
	Como resulta de la cocción libras kg	psi	kg/cm ²				Despues del choque psi	kg/cm ²	% - %CR - Otros	
5	912	414	207	14,6	206	14,5	13	33	1,12	52 - 11 - M-A
6	400	181	68	4,8	171	12,0	20	51	1,23	47 - 12 - M-A
7	190	86	48	3,4	147	10,3	16	41	0,88	25 - 0 - M-A
8							55	140	1,11	58 - 7 - M-A

* C, α-cordierita; CR, cristobalita; A, α-alúmina; M, mullita (intervalo 20-33 %);
la fibra original cristaliza al 99+% para los Ejemplos 5, 6 y 7; al 74 % para el Ejemplo 8.

1

TABLA IV

Ej.	Recubrimiento cerámico			θ	Diagonal A		peso, g	lon. pulg.
	% del peso a	b	final c		pulgadas	mm		
5	28	15	43	27	0,14	3,6	472	6,0
6	29	11	40	27	0,14	3,6	1211	5,8
7	43	25	68	34,8	0,14	3,6	504	5,9
8	34	15	49	21	0,21	5,3	223	3,1

10

TABLA V

Ej.	Resistencia				Después del choque		Choque térmico, Ciclos hasta rotura	pulg. de
	Como resulta de la cocción				psi	kg/cm ²		
5	912	414	207	14,6	206	14,5	>5	1
6					171	12,0	>5	2
7	400	181	68	4,8				1
8	190	86	48	3,4	147	10,3	>5	5

15

20

* C, α -cordierita; CR, cristobalita; A, α -alúmina; M, mullita (inter la fibra original cristaliza al 99+% para los Ejemplos 5, 6 y 7; al

25

30

TABLA IV

<u>mm</u>	<u>peso, g</u>	<u>longitud</u>		<u>D.E.</u>		<u>D.I.</u>	
		<u>pulgadas</u>	<u>cm</u>	<u>pulgadas</u>	<u>cm</u>	<u>pulgadas</u>	<u>cm</u>
3,6	472	6,0	15,2	2,9	7,4	1,7	4,3
3,6	1211	5,8	14,7	4,0	10,2	1,7	4,3
3,6	504	5,9	15,0	3,3	8,4	1,8	4,6
3,3	223	3,1	7,9	2,9	7,4	1,8	4,6

TABLA V

[2 -]	<u>Choque térmico, Ciclos hasta rotura</u>	<u>P</u>		<u>Densidad de la pared g/cm³</u>	<u>Fases cristalinas*</u>		
		<u>pulgadas de agua</u>	<u>cm de agua</u>		<u>%C</u>	<u>%CR</u>	<u>Otros</u>
	>5	13	33	1,12	52	11	M-A
	>5	20	51	1,23	47	12	M-A
	>5	16	41	0,88	25	0	M-A
	>5	55	140	1,11	58	7	M-A

úmينا; M, mullita (intervalo 20-33 %);

os Ejemplos 5, 6 y 7; al 74 % para el Ejemplo 8.

1

EJEMPLO 9

5

Se trata de un ejemplo comparativo utilizando hilo de fibras de vidrio no cristalizables, vidrio E. Se arrollan unos tubos (a) con un hilo de fibras de vidrio E que llevan la composición de recubrimiento del Ejemplo 5. Después de secar y calentar a 700°C durante 3 horas, se aplica una composición de recubrimiento adicional a un tubo (b). Los tubos se colocan verticalmente en una estufa fría que después se calienta a velocidad constante hasta 1250°C y a continuación se enfría. El tubo (a) conteniendo 32 % de recubrimiento cerámico (alúmina) se alabea durante el calentamiento. El tubo (b) (46 % de recubrimiento) sobrevive al calentamiento en estufa pero tiene una temperatura de rotura por termofluencia de 1200°C bajo una carga de 5 psi (0,35 kg/cm²).

10

15

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

REIVINDICACIONES

20

25

30

1. Un procedimiento para la preparación de una estructura refractaria rígida autosostenibles permeables a los fluidos, que consiste en disponer un hilo constituido esencialmente por fibras de vidrio cristalizables para formar un sistema tal que de una parte a otra del mismo se extiende una pluralidad de aperturas bien definidas, recubrir el hilo ya sea antes o después de su disposición con una composición fluída que contiene partículas como mínimo de un óxido refractario o compuesto de óxidos refractarios o ambas partículas y un precursor, calentar las fibras recubiertas lentamente para separar las materias volátiles de la composición y después a una temperatura más alta para convertir la composición en un recubrimiento cerámico, calentar la fibra con el recu-

1 brimiento cerámico a una temperatura todavía más alta, su-
ficiente para sinterizar parcialmente y cristalizar las fi-
bras en un grado del 60 % como mínimo y enfriar lentamente
las fibras y el recubrimiento, siendo la cantidad de compo-
5 sición fluída aplicada sobre las fibras suficiente para pro-
porcionar del 15 al 80 % en peso de recubrimiento cerámico.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
las fibras de vidrio cristalizables son silíceas.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde
10 dicha composición fluída es una solución acuosa de una sal
de aluminio con partículas de alúmina dispersadas en ella y
dicha temperatura más alta es alrededor de 1400°C.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde
15 el hilo se arrolla para formar un tubo con el hilo dispues-
to en capas entrecruzadas de espiras helicoidales separadas
que presentan múltiples hileras de aperturas que se extien-
den a su través.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde
20 las fibras de vidrio cristalizables contienen de 40 a 80 % en
peso de sílice.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde
las fibras de vidrio cristalizables contienen de 55 a 70 % en
peso de sílice.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde
25 las fibras de vidrio cristalizables contienen 61-66 % en peso
de SiO_2 , 20-26 % en peso de Al_2O_3 y 9-15 % en peso de MgO .

8. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde
dicha composición fluída se aplica en cantidades suficientes
30 para dar de 27 a 34 % en peso de recubrimiento cerámico sobre
el tubo recubierto, comprendido además dicho procedimiento

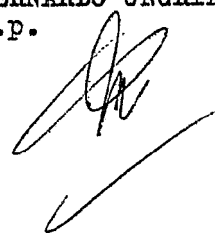
1 una o más etapas adicionales de recubrimiento, entre dos eta
pas de calefacción, y la aplicación de composición fluída su-
ficiente para dar del 9 al 12 % en peso de recubrimiento ce-
rámico adicional sobre el tubo recubierto.

5 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 8, donde el sistema formado está constituido
por fibras de vidrio cristalizable en hileras sustancialmen-
te paralelas y separadas para formar capas, siendo la rela-
ción entre las capas tal que los cruces del hilo definen una
10 multiplicidad de aperturas aproximadamente rómbicas que se
extienden a través de la estructura.

15 10. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA ESTRUCTURA REFRACTA
RIA RÍCIDA, AUTOSOSTENIBLE PERMEABLE A LOS FLUIDOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de cuarenta y seis pági-
nas mecanografiadas, y dibujos que se acompañan.

20 Madrid, 16 Abril 1.974.
BERNARDO UNGRIA
P.P.



25

30

FIG. 1

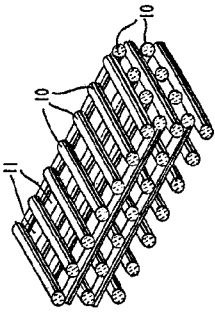


FIG. 2

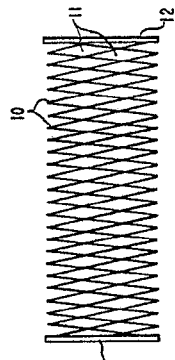


FIG. 3

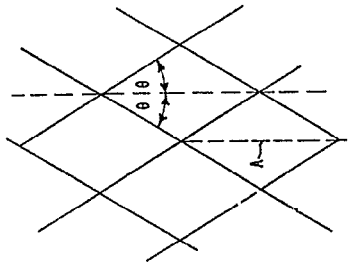


FIG. 4

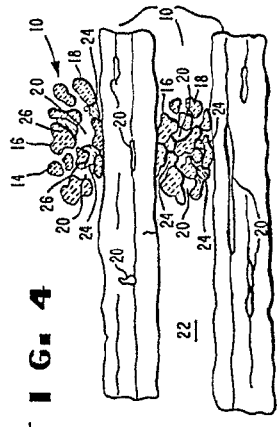


FIG. 5

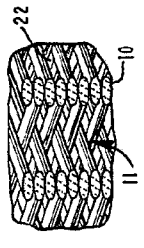
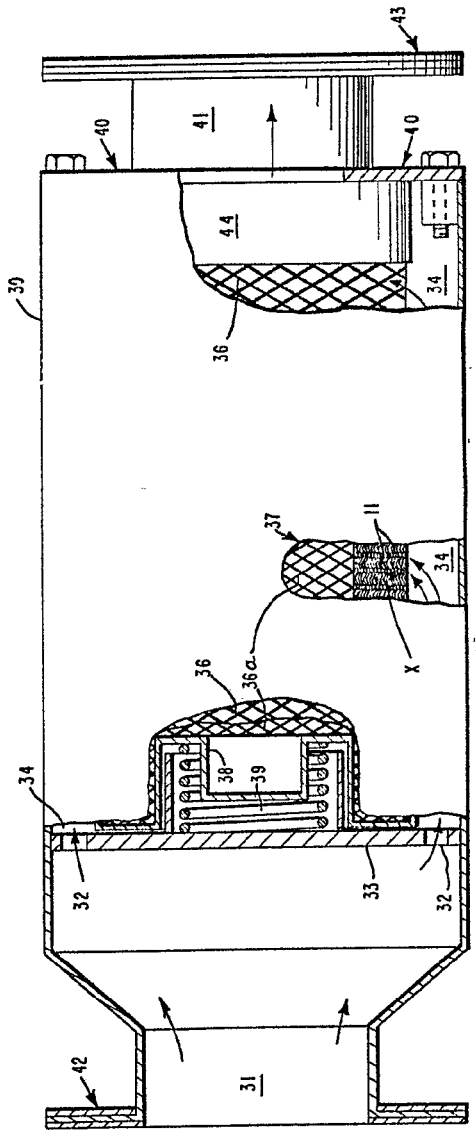


FIG. 5A

ESCALA VARIABLE

Madrid, 16 de Abril de 1970

BERNARDO FIGUEROA

FIG. 1

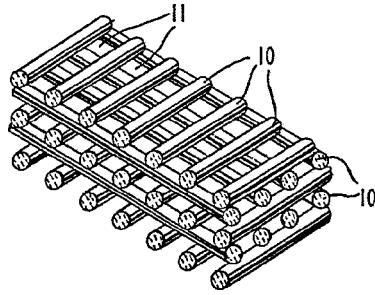


FIG. 2

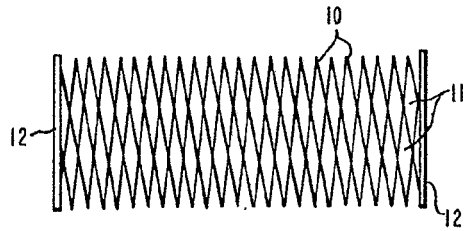


FIG. 3

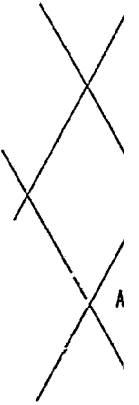


FIG. 5

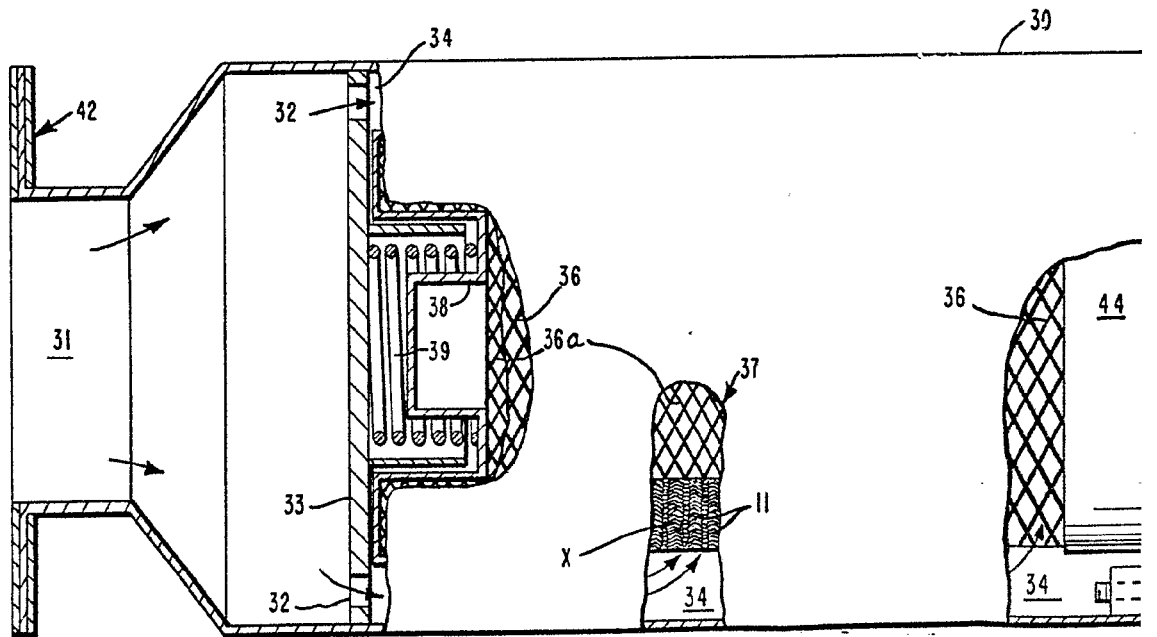


FIG. 3

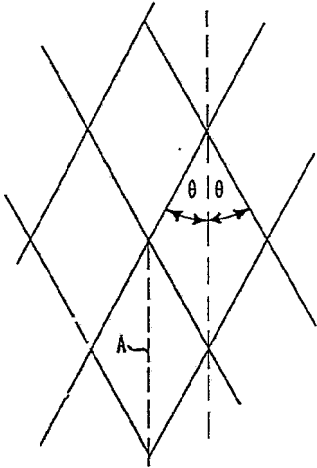


FIG. 4

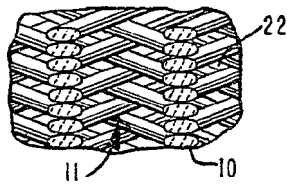
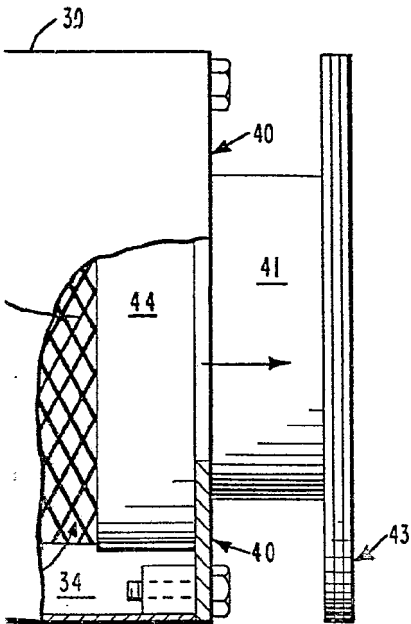
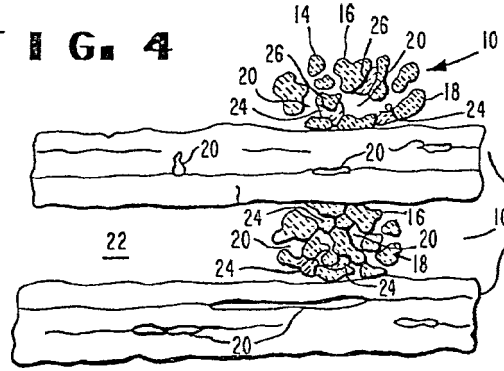


FIG. 5A

ESCALA VARIABLE

Madrid, 16 de Abril de 1.974

BERNARDO JINGRIA