



ESPAÑA

| | | |
|-------|--------------------------|--------|
| 19 ES | 11 NUMERO | 10 A 1 |
| | 21 433.177 | |
| | 22 FECHA DE PRESENTACION | |
| | 20-12-1974 | |

PATENTE DE INVENCION

P.- 58.280
HA Patente
02 73 122

| | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| 30 PRIORIDADES: | | |
| 31 NUMERO | 32 FECHA | 33 PAIS |
| P 23 63 790.3 | 21-12-73 | R.F.A. |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C04B, H01B | |
| 64 TITULO DE LA INVENCION | | |
| "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS CALEFACTORES TUBULARES ELECTRICOS" | | |
| 71 SOLICITANTE (S) | | |
| DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| 521 Troisdorf, Bez. Köln, R.F.A. | | |
| 72 INVENTOR (ES) | | |
| Helmut Clasen y Dr. Klaus Deneke | | |
| 73 TITULAR (ES) | | |
| | | |
| 74 REPRESENTANTE | | |
| DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ | | |

El invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuerpos calefactores tubulares eléctricos que incluyen masas de empotramiento aislantes de la electricidad, altamente refractarias, conductoras del calor, a base de óxido de magnesio granular.

Es sabido emplear óxido de magnesio fundido o sinterizado y preparado a la granulación precisa, en calidad de material aislante de la electricidad entre arrollamientos de calefacción conductores de la corriente y las envolventes tubulares en cuerpos calefactores tubulares eléctricos de la industria de aparatos de calefacción eléctrica y aparatos domésticos. Además de una lata resistencia eléctrica, el óxido de magnesio fundido posee especialmente también una buena conductividad eléctrica. El calor de Joule generado en el conductor calefactor es derivado con facilidad a la envolvente externa para su aprovechamiento rentable. En el caso de elevada sollicitación térmica, es decir a temperaturas elevadas de uso, la capacidad aislante de la electricidad disminuye fuertemente como consecuencia del pronunciado aumento de la conductividad eléctrica del óxido de magnesio.

No han faltado intentos de eliminar estos defectos, que limitan la utilización de magnesia

de fusión o de sinterización en calidad de material aislante de la electricidad para cuerpos calefactores sometidos a elevadas solicitaciones. Un tratamiento térmico ulterior del material aislante granulado conduce en general a una mejora del aislamiento; por otro lado, debido a la sollicitación mecánica, durante la fabricación de los cuerpos calefactores se generan de nuevo lugares defectuosos y por consiguiente portadores de carga para el transporte de corriente, de manera que resulta sólo una pequeña mejora en el comportamiento de aislamiento. Se puede suponer, además de ello, que también vestigios de metales pesados procedentes de las partes metálicas de los cuerpos calefactores penetran por difusión en el óxido de magnesio y entonces disminuyen la resistencia en el sentido de un dopado o impurificación. Este efecto negativo no es eliminado mediante el tratamiento térmico ulterior.

Con el fin de aumentar la resistencia eléctrica, se propuso también agregar al óxido de magnesio producido por fusión y granulado, para cuerpos calefactores tubulares, aditivos que en parte actúan como agentes lubricantes y de esta manera reprimen una destrucción del grano durante el proceso de consolidación en la fabricación de los cuerpos calefac-

tores tubulares. Como aditivos se propusieron, por ejemplo: mica, talco, esteatita, así como también, por ejemplo, silicato de magnesio, que había sido producido mediante sinterización, por ejemplo, de talco y subsiguiente desmenuzamiento. La mejora relativa que se logra con estas adiciones conocidas, se basa en este caso en lo esencial en un aumento de la conductividad del calor de las masas aislantes. Ya que, por consiguiente, la temperatura media del material aislante es más baja, se puede aumentar también la resistencia eléctrica a causa del elevado coeficiente de temperatura negativo e incluso puede predominar sobre la desfavorable influencia de determinadas adiciones sobre las propiedades aislantes de la electricidad. La mejora de la evacuación del calor mediante la masa aislante ha de ser atribuída a que los aditivos, especialmente a temperaturas elevadas, favorecen la sinterización de la masa. En algunas adiciones, tienen lugar a elevadas temperaturas de uso conversiones de fases en el sentido de pasar a mayores volúmenes molares. La consolidación y el endurecimiento elevados de la masa aislante que tienen lugar de este modo traen consigo, no obstante, graves desventajas en lo que se refiere a las propiedades mecánicas. Así, por ejemplo, se perjudica grandemente la re-

sistencia a la flexión de los cuerpos calefactores, que la mayor parte de las veces tienen forma tubular. También se obstaculiza la holgura, necesaria a causa de la dilatación térmica, de los conductores calefactores, la mayor parte de las veces muy delgados, con relación a la masa aislante, lo cual en muchos casos conduce a la rotura de los alambres calefactores. Ya se propuso también utilizar, como aditivos a magnesia usual en el comercio, cuarzo, mullita o arena de zirconio. No obstante, tales masas de empotramiento no satisfacen en la práctica en lo que se refiere a su comportamiento de aislamiento de la electricidad.

El presente invento se estableció la misión de encontrar una masa de empotramiento aislante de la electricidad, altamente refractaria, conductora del calor, así como un procedimiento para la preparación de la misma, que esté constituida a base de óxido de magnesio granular, para cuerpos calefactores eléctricos y que no posea las desventajas explicadas.

Esta misión se resolvió agregando al óxido de magnesio granular, antes de la utilización, por ejemplo, para cuerpos calefactores tubulares, para cartuchos calefactores y similares, silicatos de magnesio-hierro-aluminio granulados, obtenidos por

fusión.

Por medio de la adición de silicato de magnesio-hierro-aluminio granulado, obtenido por fusión, se mejora sorprendentemente de manera directa el comportamiento de aislamiento de la electricidad, sin que aparezca ningún efecto de sinterización y/o de densificación apreciable. Aumenta la resistencia eléctrica - sobre todo también a elevadas temperaturas de uso - incluso en el caso de los elementos calefactores rellenos con la masa de empotramiento de acuerdo con el invento, que han experimentado una densificación comparativamente pequeña y por consiguiente también tienen una menor evacuación del calor así como una temperatura más elevada de masas aislantes.

Para lograr un efecto óptimo es esencial que el silicato de magnesio-hierro-aluminio, que ha de ser añadido de acuerdo con el invento, esté constituido del modo más homogéneo que sea posible. Esta homogeneidad puede lograrse procediendo en la preparación de los silicatos de magnesio-hierro-aluminio a añadir, enfriando rápidamente o templando bruscamente las cargas fundidas en hornos de arco eléctrico, preferiblemente en condiciones de fusión reductoras. De esta manera se obtiene una masa vítrea y homogénea, sin que tenga lugar una separación de la mezcla en

sus componentes, por ejemplo debido a segregación. En principio se puede hacer cristalizar la masa vítrea, por ejemplo por atemperamiento o temple en una etapa de procedimiento adicional. No obstante, esto no aporta ningún efecto esencial. Parece ser decisiva para el efecto deseado la homogeneidad, no estando claro el modo en que influye la misma.

Una forma de realización preferida del invento consiste por lo tanto en que se agregan los silicatos de magnesio-hierro-aluminio que habían sido preparados por rápido enfriamiento de la masa fundida y subsiguiente desmenuzamiento. Para el enfriamiento rápido o temple brusco de la masa fundida se puede hacer uso de los métodos que ya son conocidos en el caso de la preparación de otros productos altamente refractarios, por ejemplo corindón de zirconio. Así, por ejemplo, se puede cargar la masa fundida en un molde que está lleno con cuerpos de refrigeración ferromagnéticos metálicos, preferiblemente con forma esférica (véase por ejemplo la DOS 2.107.455). La separación de la masa fundida enfriada desde los cuerpos de refrigeración metálicos puede efectuarse mediante separación magnética.

No obstante, se puede proceder también por ejemplo colando la masa fundida en moldes metáli-

cos pequeños, de paredes gruesas, debiendo ser convenientemente por lo menos de 3:1 la proporción ponderal de molde metálico a masa fundida. En principio es utilizable cualquier técnica con la que se logre un enfriamiento rápido o un temple brusco.

5

Mediante el rápido enfriamiento se logra que el silicato de magnesio-hierro-aluminio a añadir solidifique total o por lo menos parcialmente en forma vítrea. Este corresponde en cuanto a su composición química aproximadamente a las composiciones de cordierita con 45 a 70% en peso de SiO_2 , 15 a 35% en peso de Al_2O_3 y 10 a 25% en peso de MgO , estando reemplazado por óxido de hierro, calculado como FeO , hasta aproximadamente 70% en peso, preferiblemente 20 a 50% en peso, del MgO . Eventualmente el MgO puede contener hasta alrededor de 5% en peso de CaO .

10

15

Sorprendentemente el óxido de hierro en el aditivo de acuerdo con el invento conduce a un considerable aumento de la resistencia eléctrica de la masa de empotramiento global. Este efecto no podía ser previsto, ya que según la doctrina generalmente aceptada han de ser evitados en lo posible compuestos de metales pesados en masas de empotramiento aislantes de la electricidad, debido a su elevada conductividad.

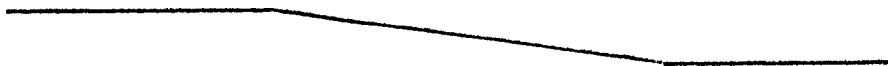
20

25

Tal como lo muestran los Ejemplos, del gradiente de temperatura prácticamente igual sobre la capa de aislamiento al efectuar una comparación entre la masa de empotramiento con adición del aditivo de acuerdo con el invento y una masa sin este aditivo, se deduce que no se efectúa ninguna evacuación elevada del calor, por ejemplo a causa de una sinterización. La razón de este comportamiento no está claramente explicada. Posiblemente, este sorprendente efecto puede ser explicado con una reducción específica de los lugares perturbadores por reacciones secundarias en la masa aislante. Como componente principal de la masa de empotramiento de acuerdo con el invento se utiliza preferiblemente óxido de magnesio granular, obtenido por fusión, que puede ser obtenido de manera rentable a partir de minerales o sales existentes en la naturaleza; por ejemplo, puede ser preparado por calcinación de magnesita ($MgCO_3$), subsiguiente fusión y desmenuzamiento a tamaños de granos menores de aproximadamente 0,4 mm.

La composición química de dicho MgO oscila en este caso aproximadamente dentro de los siguientes límites:

25



Por ciento en peso

| | | | | |
|---|--------------------------------|------|---|------|
| | MgO | 94 | a | 98 |
| | SiO ₂ | 1,0 | a | 3,5 |
| | CaO | 0,5 | a | 2,0 |
| 5 | Al ₂ O ₃ | 0,02 | a | 0,25 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0,01 | a | 0,10 |
| | NiO | 0,01 | a | 0,03 |

Eventualmente están presentes vestigios de SO₃, Cl, B₂O₃, TiO₂, Na₂O o K₂O. La distribución de tamaños de granos de los óxidos de magnesio usuales en el comercio oscila entre aproximadamente 0,01 y 0,37 mm, predominando grandemente las porciones superiores a alrededor de 0,12 mm.

En lugar de óxido de magnesio granulado, obtenido por fusión, se puede emplear por ejemplo también óxido de magnesio sinterizado. En este caso puede partirse, por ejemplo, de magnesia usta (óxido de magnesio muy finamente dividido, preparado por vía química mediante precipitación, la mayor parte de las veces con tamaños de granos inferiores a 5 micras) que puede ser nodulizada y sinterizada a temperaturas de aproximadamente 1.500 a 2.000°C, a continuación de lo cual los nódulos pueden ser desmenuzados a los tamaños de granos deseados.

Para la preparación de los silicatos de

magnesio-hierro-aluminio a añadir de acuerdo con el invento, las más diferentes cargas de materias primas pueden ser mezcladas, fundidas, enfriadas y molidas. Por ejemplo, pueden emplearse alúminas y silicatos de aluminio naturales para Al_2O_3 y SiO_2 , arena de cuarzo y magnesitas calcinadas de origen dolomítico o de agua marina. El hierro, como impureza frecuente de materias primas naturales, no es perturbador. Igual ocurre con la cal, pudiéndose admitir sin menoscabo de la calidad porciones hasta de aproximadamente 5% en peso de CaO (referido a MgO). Tampoco perturbaban en general pequeñas porciones de óxidos de metales alcalinos o de otras impurezas de óxidos metálicos.

Como materias primas se prefieren alúmina Bayer, arena de cuarzo (99% en peso de SiO_2) así como magnesitas calcinadas. Como óxido de hierro a añadir se utiliza preferiblemente rojo de óxido de hierro (un Fe_2O_3 obtenido por vía química). En principio pueden utilizarse también otros óxidos de hierro, por ejemplo FeO o Fe_3O_4 o mezclas de diferentes óxidos de hierro.

El silicato de magnesio-hierro-aluminio obtenido por fusión, a añadir de acuerdo con el invento, después de haberse enfriado la masa fundida es des-

menuzado de manera en sí conocida a tamaños de granos menores de 0,4 mm, preferiblemente menores de 0,1 mm, y es agregado, preferiblemente sin tratamiento previo adicional, al óxido de magnesio en cantidades de 0,5 a 4% en peso, preferiblemente de 1 a 2% en peso.

En los siguientes Ejemplos se utilizan como aditivos dos vidrios de cordierita de acuerdo con el invento con diversas composiciones. Las cargas fueron fundidas en un horno de arco eléctrico de carbón. La masa fundida fué colada en pequeños moldes metálicos planos, de paredes gruesas, (proporción ponderal de molde metálico a masa fundida = 5:1) y después del enfriamiento fué desmenuzada a tamaños de granos menores de 0,12 mm.

Los silicatos de magnesio-hierro-aluminio obtenidos de este modo fueron agregados a dos cargas de magnesia de fusión, usual en el comercio, con tamaños de granos menores de 0,4 mm, en una cantidad de 2% en peso. Las dos cargas de magnesia de fusión habían sido obtenidas a partir de magnesita calcinada. Su composición química así como su modo de preparación correspondían a los datos que se dan en la página 10 de la presente memoria descriptiva. Tal como lo indica la Tabla adjunta, las dos cargas di-

fieren en sus índices de aislamiento. Una diseminación de los valores de medición es usual en tipos de magnesia de fusión usuales en el comercio.

5 Las propiedades de las masas de empotramiento de acuerdo con el invento fueron investigadas del siguiente modo, y fueron comparadas con las de una masa de empotramiento que constaba de la misma carga de magnesia de fusión, pero que no contenía el aditivo de cordierita de acuerdo con el invento. Tal
10 como se puede deducir de la tabla, mediante el aditivo de acuerdo con el invento se aumenta la resistencia específica ($\Omega \cdot \text{cm}$) en por lo menos un orden de magnitud. Tal como se desprende de la Tabla, el aditivo de acuerdo con el invento conduce también en
15 el caso de cargas de magnesia de fusión usual en el comercio muy diversas en cuanto a su calidad, al aumento de la resistencia específica en por lo menos un orden de magnitud.

20 Para determinar la resistencia específica sirve una celda de medición especial a modo de un tramo de cuerpo calefactor tubular. El diámetro exterior de la envolvente tubular (longitud 200 mm) era de 8,6 mm, después de haber densificado la masa de aislamiento a $\sim 3,1 \text{ g/cm}^3$ mediante martillos anulares. El conductor calefactor consiste en un tubo
25

capilar con 2,7 mm de diámetro externo y permite la medición de la temperatura interna con ayuda de un termoelemento. La temperatura externa es medida, mediante termoelementos aplicados por puntos, como temperatura de envoltente, a la cual se refieren las resistencias medidas. La temperatura media de la masa aislante se encuentra entre la temperatura externa y la temperatura interna. La calefacción se efectúa con una tensión alterna de 3 a 7 voltios con 40 a 85 amperios. La tensión de medición es de 220 V; se mide la corriente entre el conductor calefactor y la envoltente, y a partir de ello, conociéndose la constante de celda, se calcula la resistencia específica (impedancia).

Antes de cada medición, la celda de medición es tratada térmicamente durante 4 a 5 horas a una temperatura superficial de alrededor de 900°C.

Ejemplo 1.

Tal como arriba se describe, se empleó la siguiente carga para la preparación de los vidrios de cordierita, y se utilizó como aditivo tal como arriba se describe. Los resultados de medición se deducen de la Tabla.



Mezcla de:

- 10 partes en peso de magnesita de agua marina calcinada en alto grado, al 95% en peso, con alrededor de 2% en peso de CaO, 2% en peso de SiO₂ y 1% en peso de Fe₂O₃.
- 5
- 30 partes en peso de alúmina Bayer con 0,3% en peso de Na₂O
- 48 partes en peso de arena de cuarzo con 99% en peso de SiO₂
- 10
- 12 partes en peso de rojo de óxido de hierro (Fe₂O₃).

Ejemplo 2.

- Otra carga adicional estaba compuesta tal como seguidamente se indica y fué sometida a tratamiento de igual manera a como arriba se describe. Los resultados de medición se deducen de la Tabla.
- 15

Mezcla de:

- 7 partes en peso de magnesita dolomítica calcinada al 94% en peso con aproximadamente 4% en peso de SiO₂ y 2% en peso de CaO;
- 20
- 32 partes en peso de alúmina Bayer con 0,3% en peso de Na₂O;
- 52 partes en peso de arena de cuarzo con 99% en peso de SiO₂;
- 7 partes en peso de óxido de hierro técnico (Fe₂O₃);
-

25

25 20 15 10 5

Ejemplo 2

Ejemplo 1

| | | | | | | |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Temperatura de envolvente: | 700° | 800° | 900° | 700° | 800° | 900° |
| <u>Sin aditivo</u> | | | | | | |
| Resistencia específica Ω.cm | 1,02.10 ⁸ | 1,70.10 ⁷ | 1,81.10 ⁶ | 4,44.10 ⁷ | 6,12.10 ⁶ | 1,12.10 ⁶ |
| Diferencia de temperatura | 100° | 145° | 210° | 105° | 160° | 235° |
| <u>Con aditivo</u> | | | | | | |
| Resistencia específica Ω.cm | 1,42.10 ⁹ | 4,47.10 ⁸ | 4,71.10 ⁷ | 1,24.10 ⁹ | 3,33.10 ⁸ | 2,74.10 ⁷ |
| Diferencia de temperatura | 95° | 140° | 205° | 115° | 160° | 230° |

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos calefactores tubulares eléctricos que incluyen una masa de empotramiento aislante de la electricidad, altamente refractaria, conductora del calor, a base de óxi-
do de magnesio granular, caracterizado porque se añaden al óxido de magnesio, antes de la utilización, silicatos de
15 magnesio-hierro-aluminio granulados, obtenidos por fusión, se carga el material aislante resultante en el cuerpo calefactor entre el arrollamiento de calefacción conductor de la corriente y la envolvente tubular, y se consolida la carga aislante de modo que el arrollamiento calefactor que
20 de empotrado en la misma.

 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se agregan a la mezcla silicatos de magnesio-hierro-aluminio que habían sido preparados por rápido enfriamiento de la masa fundida y subsiguiente des-
25 menuzamiento.

3ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque el silicato de magnesio-hierro-aluminio a añadir está solidificado total o parcialmente en forma vítrea, y porque la composición química corresponde aproximadamente a las composiciones de cordierita con 45 a 70% en peso de SiO_2 , 15 a 35% en peso de Al_2O_3 y 10 a 25% en peso de MgO , que pueden contener eventualmente hasta aproximadamente 5% en peso de CaO , estando reemplazado por óxido de hierro, calculado como FeO , hasta aproximadamente 70% en peso, preferiblemente 20 a 50% en peso, del MgO .

4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la cantidad añadida del silicato de magnesio-hierro-aluminio es de 0,5 a 4% en peso, preferiblemente 1 a 2% en peso, y porque el tamaño de granos del aditivo es menor de 0,4 mm, preferiblemente menor de 0,1 mm.

5ª.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos calefactores tubulares eléctricos.

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

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

Madrid,

P.A.

16. VII. 1976

Fernando de Elizaburu
Por Poder
