

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

COMO DIVISIONAL DE LA
PATENT. 423.769 del
28.2.74

19 ES	11	NUM. 40	449586	10 AT
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	30.6.76	

PATENTE DE INVENCION



90 PRIORIDADES:	92 FECHA	93 PAIS
91 NUMERO		
414.483	9.11.73	estadounidense

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B 015 // C 01 F	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN METODO PARA SOLIDIFICAR UN OXIDO METALICO EN POLVO.

71 SOLICITANTE (S)
THE BABCOCK & WILCOX COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
161 East 42nd Street, New York New York 10017, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
Larry J. Ferrell.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.



RESUMEN DE LA INVENCION

1 Una realización de la invención descubre una alú
mina que tiene un tamaño medio de grano de unas 0,75 micras
(μ), así como un método de producción de este material. En un
5 proceso ilustrativo, un polvo de α -alúmina de gran pureza, con
un tamaño de partícula inferior a 0,1 μ y conteniendo alrede-
dor de 0,1 % de óxido magnésico, es elaborado moliéndolo a bo-
las y posteriormente calentando a 72^oC. Este polvo tratado se
tamiza a través de un tamiz de 200 mallas (normas estadouniden-
10 ses) y una parte del mismo se introduce en un molde metálico de
matriz y punzón de gran resistencia y alta temperatura. Des-
pués el polvo es compactado con una presión aplicada de 5750
psi (404 kg/cm²). Esta presión de compactación se reduce rápi-
damente a 1000 psi (70 kg/cm²) antes de que la matriz, el pun-
15 zón y el polvo compactado se hayan calentado a 800^oC en un mi-
nuto aproximadamente. Transcurrido este minuto, y cuando el pol-
vo compactado comienza a encogerse, la presión sobre el mismo
se aumenta hasta 3600 psi (253 kg/cm²). Posteriormente, se re-
duce la velocidad de calentamiento para permitir alcanzar una
20 temperatura máxima de unos 1600^oC durante los 8 minutos si-
guientes. El polvo compactado después se cura o mantiene a
unos 1600^oC durante unos 3 minutos. Al final de este periodo
de 3 minutos, se reduce la presión de compactación a cero y el
material se deja enfriar a la temperatura ambiente antes de sa-
25 carlo de la matriz. Cuando se aplica a una mezcla de alúmina y



80

1 carburo de titanio, la invención produce un material de propiedades físicas superiores a las que se consiguen actualmente con otros métodos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

Campo de la invención

Esta invención se refiere a materiales y procedimientos de manufactura para estos materiales y, más especialmente, a una alúmina mejorada de grano uniformemente fino y a una técnica para producir este material y similares.

10

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

15

La alúmina (Al_2O_3) y los compuestos de alúmina se han utilizado durante muchos años para aplicaciones que requieren altas temperaturas y grandes resistencias. Por ejemplo, en aplicaciones refractarias y en herramientas para el trabajo de metales que están expuestas a grandes velocidades y grandes desgastes, estos materiales han encontrado amplia aceptación industrial.

20

25

Además, parece que la resistencia de este material está de alguna forma relacionada con su densidad y su tamaño cristalino ya que las estructuras cristalinas más densas y más pequeñas forman herramientas más resistentes y más duraderas. Por consiguiente, se ha insistido mucho en la producción de herramientas cortantes cerámicas que posean estas características. Sin embargo, cuando se utiliza como filo cortante, la alúmina ocasionalmente se fractura. En general, es-



1 tas fracturas parecen estar relacionadas con la presencia
de cristales de alúmina relativamente grandes, o "granos",
en una estructura de cristales esencialmente pequeños o de
grano "fino". Así, gran parte del esfuerzo de investigación
5 sobre la alúmina se ha dirigido a la puesta a punto más es-
pecífica de técnicas para la producción a gran escala de un
material de alta densidad con una estructura de grano unifor-
memente fino.

El crecimiento cristalino que se produce cuando la
10 materia prima en polvo se calienta hasta aglutinación (o es
"sinterizada") con frecuencia es retrasado mediante la adición
de óxido magnésico (MgO) en una proporción del 0,5 % o menos.
Este calentamiento puede realizarse en un horno de vacío que
eleva la temperatura del material hasta un intervalo de 1400
15 a $1550^{\circ}C$. Se ha indicado que mediante procesos de este tipo
se obtiene un material con un tamaño de cristales del orden
de 2 a 3 micras. Sin embargo, para obtener este resultado se
requieren unos tiempos de calentamiento superiores a 4 horas
durante la sinterización.

20 Con objeto de conseguir una mayor eficacia y mayor
economía de producción, es evidente que interesa reducir el
tiempo de calentamiento, especialmente si este tiempo de ca-
lentamiento reducido puede ir combinado con la producción de
una estructura de grano más uniformemente fino. Debido a la
25 tendencia de las herramientas de alúmina a fracturarse, también



1 existe la necesidad de una técnica que produzca unos tamaños
cristalinos incluso más pequeños que dan lugar a una mayor
resistencia.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 De acuerdo con esta invención, se consigue un tiempo
de calentamiento reducido y una estructura cristalina fina
con una uniformidad de tamaño considerablemente mejorada en
comparación con la conseguida hasta ahora, mediante un nuevo
control de la presión física que es aplicada a la alúmina en
10 polvo y de la velocidad a la cual se calienta el polvo pre-
sado. Algunos materiales producidos mediante esta técnica pre-
sentan unos módulos de compresión y unas resistencias a la rup-
tura que son considerablemente superiores a los de las mejores
alúminas existentes.

15 El procedimiento que caracteriza a esta invención
es, esencialmente, una forma de sinterización de velocidad
controlada en la que se aplica una presión relativamente baja
a la matriz mientras que el polvo de alúmina que contiene es-
tá siendo calentado. En el transcurso de este calentamiento,
20 el polvo compactado primeramente aumenta de volumen. Sin em-
bargo, existe un punto, denominado "principio de la temperatu-
ra de encogido" y también denominado "punto de fractura", en
el cual se inicia la sinterización y comienza a disminuir el
volumen del polvo. Cuando se alcanza este estado se aplica
25 al polvo una presión máxima del proceso caliente. Posterior-



1 mente, la temperatura del polvo también se aumenta hasta al-
canzar la temperatura máxima conseguida en el proceso. Así,
parece que la presión física aplicada al polvo en sinteriza-
ción proporciona una fuerza de arrastre adicional que no so-
5 lamente reduce el tiempo de producción sino que también da
lugar a un producto demostrablemente superior.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un gráfico esquemático del desplaza-
miento del pistón en función del tiempo para ilustrar el "pun-
10 to de fractura" y

La Figura 2 es una serie de gráficos que muestran
la presión, la temperatura, la densidad y el punto de fractu-
ra en función del tiempo para diversos materiales.

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

15 La Figura 1 ilustra gráficamente las características
de esta invención expresadas como el movimiento o desplazamien-
to del pistón que está siendo utilizado para comprimir el mate-
rial en polvo que está siendo sinterizado, en función del
tiempo. El desplazamiento del pistón 10 es necesario para "pre-
20 prensar" la mezcla pulverizada con objeto de mejorar la sinte-
rización y eliminar todo tipo de gases atrapados en el polvo
entre el tiempo cero y t_1 . Después del tiempo t_1 y antes del
tiempo t_2 , la aplicación de calor al polvo precomprimido con-
duce a un desplazamiento 12 del pistón por expansión térmica.
25 Esta etapa del proceso termina en un "punto de fractura" 13 en



1 el tiempo t_2 . Este "punto de fractura" se caracteriza por un
cambio desde la expansión del polvo precomprimido a una con-
tracción 14 que comienza a medida que se inicia la sinteri-
zación. La contracción culmina en el tiempo t_3 . El tiempo t_3
5 es un tiempo de densificación y aglutinación máximas del pol-
vo sinterizado. Una nueva aplicación de calor después del tiem-
po t_3 produce un excesivo crecimiento del grano o "hinchamien-
to" 16, indicado por un aumento del desplazamiento del pistón.
Es en este momento t_3 , antes de que el material comience a
10 hincharse, que se da por terminado el proceso.

La Figura 2 es una representación gráfica de la tem-
peratura, la densidad y los "puntos de fractura" del producto
sinterizado en función del tiempo, para los siguientes mate-
riales:

15	<u>Diámetro de la palanquilla</u>	<u>Material</u>
	1/4" (6,3 mm)	UO ₂
	1" (25,4 mm)	Al ₂ O ₃
	5" (127 mm)	Al ₂ O ₃
20	1" (25,4 mm)	Al ₂ O ₃ -TiC
	5" (127 mm)	Al ₂ O ₃ -TiC

Con fines de orientación entre las Figuras 1 y 2,
el tiempo inicial, 0, de la Figura 2 corresponde al tiempo t_1
de la Figura 1.

25 La "historia" de la presión 20 para todos estos ma-



1 teriales está limitada por los segmentos rectos que identifi-
can un aumento de presión, una función discontinua desde la
presión inicial hasta la presión máxima del proceso calien-
te que se mantiene durante el resto del proceso.

5 La historia térmica 22 está limitada por segmentos
rectos. Estos límites de temperatura indican una temperatura
creciente en respuesta al calentamiento inicial, seguido de
un intervalo de temperaturas del proceso mínima y máxima para
el resto del proceso.

10 La "historia" de la densidad máxima teórica 24 si-
gue unas trayectorias hasta unos valores máximos que están re-
presentados por un gráfico generalizado 24. La densidad máxi-
ma teórica viene definida como la empaquetadura más apretada
15 posible de átomos en la estructura cristalina del compuesto,
con exclusión de cualquier tipo de impurezas, que produciría
un volumen intersticial mínimo entre los átomos empaquetados.

Los puntos de ruptura en función del tiempo 30 va-
rían, además, con el material y con el tamaño de la palanqui-
lla en consideración.

20

EJEMPLOS

25

Un polvo de α -alúmina con un tamaño de partícula
inferior a 1 micra, preferiblemente inferior a 0,1 micras, se
elabora o muele a bolas en un molino seco durante 4 a 8 ho-
ras. Preferiblemente, debe utilizarse como materia prima pa-
ra la práctica de esta invención la alúmina vendida por W.R.



1 Grace Company bajo el nombre de "Grace-KA 210". Este polvo
de alúmina tiene una superficie específica del orden de
9 m²/g. Además, es de gran pureza, aunque contiene una adi-
ción de 0,1 % de MgO. También pueden utilizarse otras alúmi-
5 nas, aunque los datos experimentales parecen indicar que los
mejores resultados se obtienen con el material Grace-KA 210.

Además, para conservar la pureza del polvo, el mo-
lino de bolas debe ser de alúmina muy pura.

Una vez completada la fase de molienda, el polvo
10 se cuece durante otras 4 a 8 horas entre 50 y 100°C. La coc-
ción del polvo a 72°C es al parecer una temperatura preferida
para esta fase del proceso. Estas operaciones de molienda a
bolas y secado al parecer tienen por efecto eliminar el ex-
ceso de gases superficiales para obtener un producto final
15 de gran más fino. La relación entre los gases superficiales
y el tamaño de grano del material totalmente elaborado no ha
sido establecida definitivamente. No obstante, es posible que
los gases superficiales se comporten como una fase de impure-
zas que produzca un intenso crecimiento selectivo del grano
20 a temperaturas altas.

Después de desgasificar, para producir palanquillas de
1 pulgada (25,7 mm) de diámetro de Al₂O₃ de acuerdo con esta
invención, el polvo se tamiza a través de un tamiz de 200 ma-
llas de las normas estadounidenses para deshacer cualquier
25 aglomerado que pudiera haberse formado. El polvo tamizado se



1 introduce en una matriz de alta temperatura y gran resisten-
cia. Típicamente es adecuada para este fin una matriz de gra-
fito en una atmósfera inerte, a vacío o en atmósfera reduc-
tora. Se aplica al polvo dentro de la matriz una presión de
5 compactación de 4000 a 8000 libras por pulgada² (psi) (281 a
562 kg/cm²). Esta presión se aplica para compactar inicialmen-
te el polvo hasta el 30 al 50 % de su densidad teórica máxima.
Para esta muestra, se ha encontrado que una presión de compac-
tación inicial o "pre-prensado" de 5750 psi (404 kg/cm²) con-
10 duce a los mejores resultados en el producto final. Esta fuer-
za de pre-prensado se reduce después a un intervalo de 500 a
1000 psi (35 a 70 kg/cm²). En general, una reducción de la pre-
sión a 1000 psi (70 kg/cm²) produce resultados aceptables.

15 El polvo y la matriz se introducen en una prensa
caliente o en otro dispositivo de sinterización a alta tempe-
ratura y presión elevada. Además, se establece una atmósfera
protectora en este sistema con objeto de preservar la matriz.
Se ha encontrado adecuado para este fin el establecimiento del
vacío o de una atmósfera de helio o de otro gas inerte o de
20 una atmósfera mixta de gas inerte y un 8 % en peso de hidró-
geno. Además, puede utilizarse el nitrógeno gaseoso, que es re-
lativamente más barato, para una mayor economía del proceso.

25 Partiendo entonces con el polvo compactado a presión
reducida, se eleva la temperatura del polvo y la matriz median-
te un calentador de inducción a una velocidad que está limita-



1 da entre 400 y 1000°C por minuto. Mediante la colocación y
el tamaño adecuados del calentador de inducción y de la pa-
lanquilla, generalmente puede establecerse un calentamiento
uniforme a través del polvo. Dentro del intervalo antes cita-
5 do, parece que la velocidad de variación de la temperatura
puede modificarse de una forma casi al azar hasta que se al-
canza el principio del encogido o "punto de fractura" 13 (Fi-
gura 1) sin degradar la calidad del producto final.

10 Con respecto a la muestra en consideración, numerosos
ensayos indican que elevando la temperatura, dentro de los lí-
mites de velocidad citados, del polvo y de la matriz hasta
760-815°C, medida con un pirómetro óptico, se obtiene el re-
sultado deseado. Es decir, el principio del encogimiento o
"punto de fractura" habitualmente comienza cuando la tempera-
15 tura llega a unos 800°C. De acuerdo con una característica de
la invención, mientras la temperatura está siendo elevada has-
ta los 800°C ilustrativos, para comenzar el encogimiento, se
aplica también a la palanquilla de polvo la presión reducida
de 1000 psi (70 kg/cm²). Este encogimiento puede ser observa-
20 do con ayuda de un transductor de desplazamiento variable li-
neal que está fijado al pistón que aplica la presión al polvo
en sinterización.

25 Después de que se ha alcanzado el "punto de fractu-
ra", se aumenta la temperatura y la presión para provocar la
velocidad de densificación que es inherente o natural al mate-



30 JUN

1 rial particular y al tamaño de la palanquilla. Tanto la presión como la temperatura pueden ser vigiladas y ajustadas para aproximarse a esta velocidad natural. Esta velocidad de densificación natural es identificada a través de una serie de ensayos realizados con muestras de polvo. En cada uno de estos ensayos, se varían las velocidades de aumento de la presión y de la temperatura para identificar los intervalos de presiones 20 (Figura 2) y de temperaturas 22 que proporcionan la aproximación más exacta a la densidad máxima teórica 24. Se observará en la Figura 1 que la velocidad natural de densificación varía a medida que el polvo es sinterizado hasta su densificación máxima, indicada por el volumen mínimo de la palanquilla en el tiempo t_3 .

15 En relación con el ejemplo de alúmina anterior, el principio del encogimiento va acompañado por la aplicación a la palanquilla ahora sinterizándose de una presión física o del pistón de 3600 psi (253 kg/cm²). Aunque esta es una presión máxima del proceso preferida, se obtienen resultados adecuados con presiones comprendidas entre 2000 y 20 6000 psi (141 y 422 kg/cm²). Este rápido aumento de la presión viene reflejado en un cambio de la función discontinua de la presión que caracteriza al gráfico de presión 20.

25 A medida que continúa la aplicación de esta presión, también aumenta la temperatura, pero a una velocidad menor que la que caracteriza al aumento inicial hasta 800°C.



1 Los mejores resultados se obtienen aparentemente con una tem-
peratura de unos 1600°C , que se alcanza en unos 8 minutos
después de haber alcanzado la primera temperatura de 800°C .
Estas temperaturas más altas también se observan mediante
5 un pirómetro óptico. Esta temperatura y presión máximas se
mantienen durante 2 a 6 minutos y preferiblemente durante 3
minutos, si se alcanza una temperatura máxima del proceso de
 1600°C . Durante este tiempo, la alúmina está sinterizándose
a su velocidad "natural" o inherente.

10 La variación lineal en el desplazamiento del pistón
en los tiempos t_2 y t_3 mostrada en la Figura 1 es una caracte-
rística de una palanquilla que está siendo sinterizada a su
velocidad natural. Son posibles otros índices de sinterización
naturales aunque el desplazamiento del pistón es la técnica
15 más conveniente.

De acuerdo con la invención, bajo un amplio punto
de vista, la presión y la temperatura que son aplicadas a la
palanquilla en sinterización después de que se ha alcanzado
el "punto de fractura" 13 son ajustadas para establecer y man-
20 tener esta velocidad de sinterización natural. Por supuesto,
la velocidad de sinterización natural variará de acuerdo con
el material que está siendo procesado. Esta velocidad natural,
además, también puede variar de un lote a otro del mismo ma-
terial. Por consiguiente, la temperatura y presión exactas que
25 deben ser aplicadas a la palanquilla en sinterización para cual



1 quier material particular pueden ser determinadas mediante
una serie de ensayos realizados cada uno sobre un lote dife-
5 rente del material. Estos ensayos identificarán las condicio-
nes que producen el desplazamiento lineal del pistón 14 (Fi-
gura 1) u otras indicaciones de la velocidad de sinteriza-
ción natural, para el material en consideración. Una vez que
se han identificado estas condiciones de sinterización, las
palanquillas subsiguientes pueden ser procesadas sin observa-
ciones del desplazamiento del pistón ni similares.

10 Una consideración más detallada de la Figura 1 in-
dica que el desplazamiento del pistón no es totalmente lineal
hacia el final de la sinterización 17. Así, como muestra la
figura, la velocidad de desplazamiento del pistón en función
del tiempo disminuye a medida que la palanquilla en sinteriza-
15 ción se aproxima a un estado de máxima densificación. A medi-
da que se llega a esta porción terminal del proceso de sinte-
rización, la presión y la temperatura aplicadas a la palanqui-
lla se estabilizan durante 2 a 6 minutos para "curar" la pa-
lanquilla ahora sinterizada.

20 Deje ejercerse cuidado de terminar las condiciones
de producción en este punto con objeto de evitar la aparición
de una palanquilla "hinchada". Este "hinchamiento" 16 se ca-
racteriza por una densidad reducida de la palanquilla, como
indica el mayor volumen de la palanquilla que registra el
25 creciente desplazamiento del pistón.



1 Volviendo una vez más al momento de completar la
sinterización 17, es posible provocar con más exactitud la
velocidad natural de sinterización, que aparentemente cambia
a medida que se llega a la densificación máxima, ajustando
5 la temperatura y presión que son aplicadas a la palanquilla
en sinterización de una manera que permita que el despla-
zamiento del pistón se aproxime con más exactitud a la curva
preferida ilustrada en la Figura 1.

10 Después del periodo de curado o calentamiento sos-
tenido a la temperatura y presión máximas del proceso, se apa-
ga el calentador de inducción, u otra fuente de calor, y la
presión sobre la alúmina dentro de la matriz se reduce a cero.
Un periodo de enfriamiento de 1 a 5 minutos es suficiente pa-
ra permitir que la matriz (y la alúmina ahora sinterizada) se
15 enfrien a la temperatura ambiente para sacarla de la prensa
y separarla de la matriz.

20 Las muestras de alúmina sinterizada, producida de
la forma anterior, en unos ensayos de laboratorio cuidadosa-
mente ejecutados han presentado las siguientes caracterís-
ticas:

25



30 JUN 1952

	<u>Número de muestra</u>	<u>Dureza promedio Knoop/100^{kt}</u>
1	Grace-KA 100	8 2045
	Grace-KA 210	21 2334
	Muestra comercial A	10 2277
5	Muestra comercial B	10 1952
	<u>Resistencia de compresión promedio, psi (kg/cm²)</u>	<u>Módulo de ruptura promedio, psi (kg/cm²)</u>
	Grace-KA 100	326.700 (22967) 44.100 (31000)
	Grace-KA 210	543.200 (38187) 82.600 (5807)
10	Muestra comercial A	321.000 (22566) 59.500 (4183)
	Muestra comercial B	404.300 (28422) 65.700 (4619)
	<u>Desviación típica del módulo de ruptura, psi (kg/cm²)</u>	
15	Grace-KA 100	16.500 (1160)
	Grace-KA 210	23.200 (1631)
	Muestra comercial A	16.000 (1125)
	Muestra comercial B	11.300 (794)
	<u>Desviación típica de la resistencia de compresión, psi (kg/cm²)</u>	
20	Grace-KA 100	115.000 (8084)
	Grace-KA 210	122.300 (8598)
	Muestra comercial A	111.600 (7845)
	Muestra comercial B	104.200 (7325)
25		



30

	<u>Tamaño de grano pro-</u> <u>medio, micras</u>
1 Grace-KA 100	2,6
Grace-KA 210	0,72
5 Muestra comercial A	1,3
Muestra comercial B	1,7

*
La dureza Knoop es una medida de la microdureza de un material mediante una impresión larga y estrecha de forma rómbica. El índice de dureza se calcula como la relación entre la carga de indentación y el área proyectada de la indentación, "The Making, Shaping and Treating of Steel, United States Steel" 8ª edición, 1969. En este aspecto, debe observarse que el término "desviación típica" utilizado aquí es la raíz cuadrada de la media aritmética de los cuadrados de las desviaciones de los datos de los ensayos físicos a partir de su media aritmética.

Las superiores propiedades por término medio de la alúmina sinterizada que pueden obtenerse si se utiliza el polvo Grace-KA 210 como materia prima básica en el procedimiento que caracteriza esta invención es evidente. Se observará que el polvo Grace-KA 100 no contiene un 0,1 % adicional de MgO inhibidor del crecimiento de los cristales. Además, al obtener los datos de los ensayos anteriores, se ha encontrado que la preparación de la muestra ejerce una influencia significativa. El pulimento químico de las muestras, por ejemplo, proporciona



1 un módulo de la ruptura más real. Sin embargo, el pulimento
mecánico parece ser perjudicial para la resistencia real de
la muestra que está siendo sometida a ensayo.

5 Los estudios con un microscopio electrónico (a
10.000 aumentos) de las superficies de fractura de muestras
representativas de palanquillas cerámicas de alúmina en el
intervalo de diámetros de 1" a 5" (25,4 a 127 mm) que fueron
producidas de la forma antes descrita, demuestran que el ma-
terial tiene la siguiente distribución de tamaños de grano:

10	<u>Intervalo de ta maños de grano</u>	<u>Porcentaje de la es- tructura de grano</u>
	Menos de 0,3 micras	0, %
	Entre 0, 3 y 0,5 micras	25 %
	Entre 0,3 y 0,7 micras	54 %
15	Entre 0,3 y 0,9 micras	80 %
	Entre 0,3 y 1,5 micras	100 %

El gráfico del "punto de ruptura" 30 en la Figura 2
ilustra la relación entre el diámetro de la palanquilla pro-
ducida al final y las condiciones del proceso. Así, para ma-
nufacturar una palanquilla de 5" (127 mm) de diámetro de Al_2O_3
20 de acuerdo con los principios de esta invención, deben aplicar
se durante la transformación temperaturas y presiones algo más
altas que las mencionadas anteriormente al referirnos a una
palanquilla de 1" (25,4 mm) de diámetro. Sin embargo, debe te
25 nerse en cuenta que una característica fundamental de la in-



1 vención para todos los materiales y todos los tamaños de pa-
lanquilla aquí descritos es la aplicación de una presión cre-
ciente al proceso, dentro de los límites descritos, a lo lar-
go de todo el proceso de sinterización, es decir, después del
5 "punto de fractura" (Figura 1). Además, se identifica una pre-
sión máxima del proceso, que es un óptimo observado, dentro
de los límites descritos que se obtiene comparando la "his-
toria" de la presión de la palanquilla en sinterización con
la densidad de la muestra procesada y puede ser aplicada más
10 convenientemente a la palanquilla para obtener la aproximación
más estrecha deseada a la densidad teórica máxima.

Así, las piezas cerámicas de alúmina manufacturadas
de acuerdo con los principios de esta invención presentan una
estructura de grano que es diferente de los tamaños de grano
15 que han caracterizado a las piezas de la técnica anterior. En
estas alúminas de la técnica anterior normalmente se desarro-
llan cristales de un tamaño medio mucho mayor, por ejemplo de
2 o 3 micras. Por consiguiente, mediante esta invención se pro-
porciona una nueva cerámica de alúmina con un tamaño de grano
20 fino y una distribución de tamaños mejor que la conseguible
hasta ahora.

La invención, además, no se limita a la aplicación
a la alúmina sino que también puede ser utilizada con otros
óxidos metálicos. Por ejemplo, la fabricación de pastillas de
25 dióxido de uranio (UO_2) puede ser mejorada mediante la prácti-



1 ca de esta invención. Típicamente, puede alcanzarse una den-
sidad de pastillas que está dentro del 0,5 % del máximo teó-
rico alcanzable mediante esta sinterización a una velocidad
5 mente, para conseguir el 95 % de la densidad teórica máxi-
ma, el polvo se somete a unas temperaturas máximas del proce-
so que son del orden de 800 a 900°C, en un ciclo de calenta-
miento de 8 a 9 minutos. Dentro de este ciclo de tiempo, ade-
más, también se aplica una presión física al polvo que está
10 siendo sinterizado. Naturalmente, existe un periodo de calen-
tamiento inicial o preliminar de alrededor de 1 minuto, carac-
terizado por el principio del encogimiento, durante el cual
el polvo se eleva rápidamente hasta una temperatura más alta
y se somete a una presión física o mecánica creciente. Las
15 pastillas resultantes de dióxido de uranio no requieren rec-
tificación ni otras operaciones de acabado porque son fabri-
cados en matrices del diámetro correcto. La eliminación de
una operación de acabado en máquina en la fabricación de pasti-
llas de dióxido de uranio para combustibles de reactores es
20 especialmente beneficiosa porque reduce los costes de trans-
formación y elimina una importante fuente de desperdicios de
material fisiónable.

Otro ejemplo de la invención comprende la sinteriza-
ción de alúmina con otros carburos, nitruros u óxidos para
25 mejorar todavía más las propiedades físicas del producto re-



1 sultante. Como ejemplo específico, se prepararon unas palan-
quillas de 5" (127 mm) de diámetro de alúmina-carburo de ti-
tanio (Al_2O_3-TiC) a partir de 70 % de alúmina en polvo
(Grace-KA 210) y 30 % de carburo de titanio en polvo. El tama-
5 ño original de partícula del carburo de titanio en polvo es
de 2 a 4 micras. El tamaño de partícula se reduce moliendo a
bolas durante 16 horas en alcohol, hasta un tamaño medio de
1 micra. El polvo molido a bolas se mezcla mecánicamente con
la alúmina para obtener una distribución uniforme de los dos
10 materiales en el polvo resultante. Ilustrativamente, la alúmi-
na y el TiC molido a bolas se mezclan en una mezcla de alcohol
en un molino de bolas durante 4 horas. Estos materiales mezcla-
dos se sacan del molino de bolas, se evapora el alcohol y el
polvo resultante es pre-prensado o compactado con una presión
15 del orden de 4000 a 8000 psi (281 a 562 kg/cm^2) para formar
una palanquilla pre-prensada que tiene una densidad igual al
30-50 % de la densidad teórica máxima. En el ejemplo en consi-
deración, la presión de pre-prensado de 6300 psi (443 kg/cm^2)
proporciona un equilibrio adecuado entre el empaquetamiento
20 del polvo y la eliminación de los gases atrapados. Después se
reduce la presión aplicada al pistón a un intervalo de 500 a
1000 psi (35 a 70 kg/cm^2). Mientras está siendo aplicada esta
presión más baja, el material se calienta a una velocidad que
no es inferior a $400^{\circ}C$ por minuto ni superior a $1000^{\circ}C$ por mi-
25 nuto, hasta que comienza el principio del encogido, habitual-



1 mente alrededor de 800°C. Mientras el material está siendo
calentado a esta temperatura de 800°C, se mantiene la presión
reducida antes mencionada para comunicarle integridad a la
palanquilla, como se ha observado anteriormente.

5 Con el principio del encogido, que se produce en el
punto 31 sobre el gráfico de "fractura" 30 de la Figura 2, la
presión del pistón sobre la palanquilla ahora en sinterización
se aumenta hasta 5000 psi (351 kg/cm²) que es la presión máxi
ma preferida del proceso caliente. Sin embargo, pueden obtener
10 se resultados adecuados con presiones aplicadas al pistón del
orden de 3000 a 9500 psi (211 a 668 kg/cm²).

A medida que prosigue la aplicación de esta presión,
se hace aumentar la temperatura pero a una velocidad menor
que la que caracterizaba al aumento inicial hasta 800°C. Así,
15 dentro de 6 a 10 minutos, se alcanza la temperatura máxima
del proceso del orden de 1200 a 1800°C. Basándose en datos
experimentales existentes, los mejores resultados se consi-
guen con una temperatura de unos 1500°C. Esta temperatura má
xima y una presión de 5000 psi (351 kg/cm²) se mantienen du-
rante 2 a 6 minutos.
20

Como muestra la siguiente Tabla I, el material re-
sultante es superior a materiales químicamente similares que
son producidos por procedimientos de la técnica anterior.

25 Se fabricaron 20 palanquillas de 5" (127 mm) de diá
metro de alúmina-carburo de titanio, de acuerdo con los prin-



1 cipios de la invención, para demostrar la reproducibilidad
del procedimiento y las superiores características físicas
del producto.

5 Los valores de la densidad resultantes para las
20 palanquillas están indicados en la Tabla I. La densidad me-
dia de las palanquillas era de 4,257 g/cc. $\pm 0,07\%$, mientras que
la densidad para este material de la técnica anterior es de
4,21 g/cc. El promedio, utilizado aquí, es el cociente entre
10 la suma aritmética de los datos y el número de valores de los
datos utilizados en el cálculo de la suma.

TABLA I

Densidades de las palanquillas

	<u>Número de la palanquilla</u>	<u>Densidades (g/cc)</u>
15	63	4,249
	64	4,259
	65	4,254
	66	4,257
	67	4,256
20	68	4,260
	69	4,260
	70	4,256
	71	4,254
	72	4,258
25	73	4,258



30 JUN

1

TABLA I (continuación)

	<u>Número de la palanquilla</u>	<u>Densidades (g/cc)</u>
	74	4,260
5	75	4,262
	76	4,257
	77	4,258
	78	4,258
	79	4,256
10	80	4,260
	81	4,254
	82	4,260

Promedio: 4,257 g/cc Desviación típica: 0,003 g/cc
 (0,07 %)

15

Las palanquillas fueron rectificadas por la parte superior e inferior en una rectificadora Blanchard modelo nº 11 y cortadas en 21 blancos, cada uno de ellos de 3/4" (19,0 mm) de lado por 5/16" (7,9 mm) de espesor. De cada una de las 20 palanquillas se seleccionaron al azar dos de los 21 blancos para los ensayos de resistencia a la ruptura transversal (RRT). Los dos blancos seleccionados para los ensayos de ruptura se cortaron a su vez en tres paralelepípedos de 1/4" x 3/4" x 5/16" (6,3 x 19,0 x 7,9 mm) para dar un total de 6 muestras de ruptura por cada palanquilla. Las muestras fueron esmeriladas superficialmente sobre todos los lados para que

25



1 los bordes fueran agudos y su tamaño fuera uniforme.

Las muestras individuales se ensayaron para deter-
 minar la resistencia a la ruptura transversal mediante una
 carga en tres puntos. Los resultados de la resistencia a la
 5 ruptura transversal (RRT) de estos ensayos están tabulados
 en la Tabla II. En esta tabla, se encuentra el valor prome-
 dio de la RRT de las 6 muestras de ruptura tomadas de cada
 palanquilla, junto con la desviación típica para este dato.
 El promedio global (el promedio del promedio de cada grupo
 10 de 6 muestras) y la desviación típica de este promedio glo-
 bal resultaron ser de 124.333 ± 11.542 psi (8.741 ± 811 Kg/cm²)

TABLA II

Resistencias a la ruptura transversal de las palanquillas

<u>Palanqui</u> <u>lla n°</u>	<u>Muestra n°</u>	<u>RRT, psi (kg/cm²)</u>	<u>RRT, promedio, psi (kg/cm²)</u>	
15	63	1	114.379 (8.041)	
		2	145.899 (10.256)	
		3	89.388 (6.284)	124.557 (8.756)
		4	133.232 (9.366)	± 18.750 (1.318)
		5	139.993 (9.841)	
		6	124.453 (8.749)	
20	64	1	139.002 (9.771)	
		2	150.663 (10.591)	
		3	146.399 (10.292)	146.187 (10.277)
		4	137.252 (9.649)	± 5.967 (3.934)
25				



1

TABLA II (continuación)

<u>Palanqui</u> <u>lla n°</u>	<u>Muestra n°</u>	<u>RRT, psi (kg/cm²)</u>	<u>RRT, promedio, psi (kg/cm²)</u>	
5	5	149.353 (10.499)		
	6	154.456 (10.858)		
	65	1	136.167 (9.572)	
	2	150.363 (10.570)		
	3	120.494 (8.470)	113.799 (8.000)	
	4	104.129 (7.320)	±28.545 (2.007)	
10	5	59.861 (4.208)		
	6	111.783 (7.858)		
	66	1	89.962 (6.324)	
	2	127.815 (8.985)		
	3	78.107 (5.490)	117.929 (8.290)	
	4	132.966 (9.347)	±24.591 (1.729)	
15	5	142.334 (10.006)		
	6	136.392 (9.588)		
	67	1	119.570 (8.406)	
	2	124.848 (8.777)		
	3	87.309 (6.138)	97.015 (6.820)	
	4	70.860 (4.981)	±20.937 (1.472)	
20	5	104.966 (7.379)		
	6	74.539 (5.240)		
	68	1	135.543 (9.528)	
	2	139.812 (9.829)		
	25			



1

TABLA II (continuación)

<u>Palanqui</u> <u>lla n°</u>	<u>Muestra n°</u>	<u>RRT, psi (kg/cm²)</u>	<u>RRT, promedio, psi (kg/cm²)</u>
	3	125.472 (8.961)	132.003 (9.280)
5	4	118.659 (8.342)	± 7.904 (556)
	5	131.558 (9.248)	
	6	140.972 (9.910)	
	69	1	136.554 (9.599)
		2	106.444 (7.483)
10		3	89.163 (6.268)
		4	148.363 (10.430)
		5	125.498 (8.822)
		6	97.147 (6.829)
	70	1	161.221 (11.333)
15		2	147.558 (10.373)
		3	84.116 (5.913)
		4	108.674 (7.640)
		5	145.953 (10.260)
		6	133.870 (9.411)
20	71	1	141.234 (9.929)
		2	128.750 (9.051)
		3	135.508 (9.526)
		4	131.122 (9.218)
		5	149.525 (10.511)
25		6	138.146 (9.711)



80

1

TABLA II (continuación)

	<u>Palanqui</u> <u>lla n°</u>	<u>Muestra n°</u>	<u>RRT, psi(kg/cm²)</u>	<u>RRT, promedio, psi(kg/cm²)</u>
	<u>72</u>	1	119.675 (8.413)	
		2	126.684 (8.906)	
5		3	68.657 (4.826)	108.767 (7.646)
		4	142.746 (10.035)	±27.271 (1.917)
		5	86.072 (6.051)	
		6	no se ensaya	
	<u>73</u>	1	144.735 (10.175)	
10		2	146.156 (10.274)	
		3	132.574 (9.320)	137.011 (9.632)
		4	151.390 (10.642)	±12.447 (875)
		5	133.613 (9.393)	
		6	113.596 (7.986)	
15				
	<u>74</u>	1	116.096 (8.161)	
		2	136.419 (9.590)	
		3	99.935 (7.025)	120.030 (8.438)
		4	118.341 (8.319)	±14.520 (1.021)
		5	140.984 (9.911)	
20		6	108.405 (7.621)	
	<u>75</u>	1	149.731 (10.526)	
		2	132.475 (9.313)	
		3	143.868 (10.114)	143.487 (10.087)
25		4	151.635 (10.660)	± 6.244 (440)



TABLA II (continuación)

Palanqui lla n ^o	Muestra n ^o	RRT, psi (kg/cm ²)	RRT, promedio, psi (kg/cm ²)
5	5	141.792 (9.968)	
	6	141.422 (9.942)	
	76	1	121.548 (8.545)
	2	133.975 (9.418)	
	3	79.607 (5.596)	121.824 (8.564)
	4	139.120 (9.780)	±19.871 (1.397)
10	5	123.104 (8.654)	
	6	133.589 (9.391)	
	77	1	132.863 (9.340)
	2	141.150 (9.923)	
	3	107.048 (7.525)	130.709 (9.189)
	4	111.856 (7.863)	±15.711 (1.104)
15	5	147.159 (10.345)	
	6	144.178 (10.136)	
	78	1	137.132 (9.640)
	2	118.460 (8.328)	
	3	113.052 (7.947)	120.846 (8.495)
	4	108.541 (7.630)	±18.356 (1.290)
20	5	96.384 (6.776)	
	6	151.509 (10.651)	
	79	1	103.270 (7.260)
	2	118.557 (8.334)	



TABLA II (continuación)

1
5
10
15
20
25

Palanqui lla nº	Muestra nº	RRT, psi (kg/cm ²)	RRT, promedio, psi (kg/cm ²)
	3	110.070 (7.738)	120.667 (8.482)
	4	124.957 (8.784)	±11.877 (835)
	5	139.715 (9.822)	
	6	127.435 (8.959)	
80	1	69.338 (4.874)	
	2	90.804 (6.383)	
	3	152.226 (10.701)	119.563 (8.405)
	4	110.484 (7.767)	±31.824 (2.237)
	5	151.916 (10.680)	
	6	142.611 (10.025)	
81	1	140.372 (9.868)	
	2	141.461 (9.945)	
	3	136.273 (9.580)	130.407 (9.168)
	4	138.052 (9.705)	±16.908 (1.189)
	5	93.083 (6.895)	
	6	133.200 (9.364)	
82	1	141.398 (9.940)	
	2	78.340 (5.507)	
	3	139.642 (9.817)	117.042 (8.228)
	4	88.848 (6.246)	±25.437 (1.788)
	5	115.036 (8.087)	
	6	138.986 (9.771)	

Después las muestras de ruptura transversal rotas fue-



1 ron montadas y pulidas para el ensayo de la dureza. Los ensa-
yos de la dureza Rockwell_A fueron interrumpidos cuando tres
de los indentadores Rockwell se estropearon una vez aplicados
a cinco palanquillas solamente. De pasada, debe observarse que
5 un ensayo Rockwell es una medida de la dureza manifestada por
la resistencia de los materiales a la penetración de un inden-
tador en respuesta a la aplicación de una carga conocida. El
subíndice A en este ensayo indica el tipo de carga y de inden-
tador utilizado en el ensayo para este material (The Making,
10 Shaping and Treating of Steel, United States Steel, 8ª edición,
1964). Sin embargo, se realizaron ensayos de dureza Knoop en
las veinte palanquillas. Los valores de la dureza están tabula-
dos en la Tabla III.

15 Aunque los ensayos Rockwell_A no eran concluyentes debi-
do al problema de rotura antes mencionado, el promedio de cinco
puntos indica un aumento de 0,8 en la dureza Rockwell_A sobre
la obtenida con las palanquillas de la técnica anterior. Este
aumento de 0,8 constituye una mejora significativa sobre la
técnica anterior porque unos aumentos de 0,1 son de importancia
20 práctica en la industria, por ejemplo, las herramientas son gra-
duadas por aumentos de 0,1 en la dureza Rockwell_A.

25



1.

TABLA III

Dureza de las palanquillas

	<u>Palan-</u> <u>quilla</u>	<u>Dureza</u> <u>Rockwell</u>	<u>Dureza</u> <u>Knoop</u>
5	63	93,75	3557
	64	93,78	3557
	65	93,83	3557
	66	93,78	3557
	67	93,95	3557
10	68	N.D.	3557
	69	N.D.	3557
	70	N.D.	3557
	71	N.D.	3227
	72	N.D.	3557
15	73	N.D.	3557
	74	N.D.	3557
	75	N.D.	3557
	76	N.D.	3557
	77	N.D.	3227
20	78	N.D.	3557
	79	N.D.	2940
	80	N.D.	3227
	81	N.D.	3557
	82	N.D.	3557
		Promedio 93,82	Promedio 3477
25	N.D. = No determinada		



1 Dos de las 6 muestras rotas de ruptura transversal
de cada palanquilla fueron fotografiadas a diez aumentos pa-
ra determinar la macro-homogeneidad, es decir, las diferencias
visibles de color del material de la muestra bajo inspección.
5 Solo una de todas las muestras estudiadas presentaba una fal-
ta de homogeneidad (una partícula de carburo de titanio de un
diámetro equivalente a 0,4 mm) como se indica en la Tabla IV
dada a continuación. El tamaño equivalente de las faltas de
homogeneidad indicado en la Tabla IV, además, se define como
10 el promedio del eje mayor y menor de la falta de homogeneidad.

TABLA IV

Macro-homogeneidad de las palanquillas

	<u>Palanqui</u> <u>lla n°</u>	<u>Muestra A n°</u>	<u>Número de diferen.</u> <u>cias de color vi-</u> <u>sibles</u>	<u>Tamaño equivalen</u> <u>te de la falta</u> <u>de homogeneidad</u>
15	63	1 ₂	0	-
			0	-
	64	1 ₂	0	-
			0	-
	65	1 ₂	0	-
20			0	-
	66	1 ₂	0	-
			0	-
	67	1 ₂	0	-
			0	-
25			0	-



1

TABIA IV (continuación)

	<u>Palanqui</u> <u>lla n^o</u>	<u>Muestra A n^o</u>	<u>Número de diferen</u> <u>cias de color vi-</u> <u>sibles</u>	<u>Tamaño equivalente</u> <u>de la falta de ho-</u> <u>mogeneidad</u>
	68	1 ₂	0	-
5			0	-
	69	1 ₂	0	-
	-		0	-
	70	1 ₂	0	-
	-		0	-
10	71	1 ₂	0	-
	-		0	-
	72	1 ₂	0	-
	-		0	-
	73	1 ₂	0	-
15			0	-
	74	1 ₂	0	-
	-		0	-
	75	1 ₂	1	0,4 mm
	-		0	-
20	76	1 ₂	0	-
	-		0	-
	77	1 ₂	0	-
	-		0	-
	78	1 ₂	0	-
25			0	-



TABLA IV (continuación)

1

5

10

15

20

25

Palanqui lla n ^o	Muestra A n ^o	Número de diferen cias de color vi- sibles	Tamaño equivalente de la falta de ho- mogeneidad
79	1 ₂	0	-
		0	-
80	1 ₂	0	-
		0	-
81	1 ₂	0	-
		0	-
82	1 ₂	0	-

Dos de las muestras rotas de la ruptura transversal procedentes de las muestras restantes de cada palanquilla fueron seleccionadas al azar para determinar su micro-homogeneidad. Estas muestras de determinación de la micro-homogeneidad fueron pulimentadas y fotomicroografiadas a 900 aumentos. Los resultados de la Tabla V dada a continuación indican que el aglomerado máximo promedio de carburo de titanio era de 12 micras y el grano promedio de carburo de titanio era de 4,82 micras. Se observará que los aglomerados son combinaciones de dos o más granos en una sola masa.



1

TABLA V

Micro-homogeneidad de las palanquillas

	<u>Palanquilla n°</u>	<u>Muestra n°</u>	<u>Diámetro equivalente del aglomerado máximo de TiC</u>	<u>Diámetro equivalente de los aglomerados de TiC mayores de 10 μ</u>	<u>Grano máximo de TiC</u>
5	63	1	10 μ	0	6 μ
		2	15 μ	2	5,5 μ
10	64	1	9 μ	0	4 μ
		2	16 μ	3	5 μ
	65	1	14 μ	1	5 μ
		2	18 μ	1	5 μ
15	66	1	9 μ	0	5 μ
		2	7 μ	0	5 μ
	67	1	14 μ	2	5 μ
		2	16 μ	2	4 μ
20	68	1	14 μ	1	4 μ
		2	20,5 μ	2	4 μ
	69	1	12 μ	1	5,5 μ
		2	12 μ	1	5,5 μ
25	70	1	8 μ	0	5,5 μ
		2	15 μ	2	5,5 μ
	71	1	14 μ	1	4 μ
		2	14 μ	2	4 μ
	72	1	9 μ	0	4 μ



1

TABLA V (continuación)

	<u>Palanqui</u> <u>lla nº</u>	<u>Mues-</u> <u>tra nº</u>	<u>Diámetro equi</u> <u>valente del</u> <u>aglomerado má</u> <u>ximo de TiC</u>	<u>Diámetro equiva-</u> <u>lente de los aglo</u> <u>merados de TiC</u> <u>mayores de 10 µ</u>	<u>Grano máxi-</u> <u>mo de TiC</u>
5	-	2	14 µ	1	4 µ
	73	1	12 µ	1	3,3 µ
	-	2	15,5 µ	1	6 µ
	74	1	8 µ	0	5 µ
10	-	2	10,5 µ	1	5 µ
	75	1	11 µ	2	4 µ
	-	2	19 µ	3	5,5 µ
	76	1	7 µ	0	6 µ
15	-	2	15 µ	1	5 µ
	77	1	10 µ	0	5,5 µ
	-	2	10,5 µ	1	7 µ
	78	1	9 µ	0	5 µ
20	-	2	10 µ	0	6 µ
	79	1	12,2 µ	1	3,3 µ
	-	2	7,8 µ	0	5 µ
	80	1	13 µ	2	3 µ
25	-	2	17 µ	1	5 µ
	81	1	10,5 µ	1	4 µ
	-	2	12 µ	2	5,5 µ
	82	1	15,5 µ	2	5 µ
		2	15 µ	1	4 µ
25	Promedio		12,0 µ	1,08	4,82 µ



20 JUN

1

Una exploración al microscopio electrónico indica que el tamaño de grano de la alúmina de este material es del mismo orden que el tamaño de grano (0,3-1,5 μ) de la alúmina sinterizada sola. Sin embargo, el TiC es del orden de 1 micra, que es el tamaño del polvo de carburo de titanio molido a bo-

5

las. Como se ha dicho, el procedimiento permite obtener un producto considerablemente mejorado en comparación con los de la técnica anterior. La mayor densidad de la alúmina-carburo de titanio indica que la técnica de sinterización a velocidad controlada inmediatamente después del punto de "fractura" permite obtener una densificación máxima del material en relación con la que era obtenible antes de ahora. Este procedimiento, además, es aplicable a otros materiales pulverizados una vez que se ha determinado el "punto de fractura" y se ha establecido la velocidad de densificación inherente o natural para el material en cuestión.

10

15

20

Habiendo descrito la invención, se considera como una novedad y, por lo tanto, declaramos como de nuestra propiedad lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

25

1. Un método para solidificar un óxido metálico en polvo, caracterizado porque comprende las operaciones de tratar el polvo para eliminar los gases superficiales y reducir los aglomerados formados en el polvo, comprimirlo, calen-

bej



1 Y tarlo a una primera velocidad para producir el principio del
encogido, aumentar la temperatura del polvo hasta una tempe-
ratura máxima del proceso a una segunda velocidad de calen-
tamiento más baja para favorecer la sinterización durante
5 varios minutos, aumentar la presión física y curar dicho pol-
vo sinterizado a dicha temperatura máxima del proceso y a di-
cha presión física aumentada durante algunos minutos.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
10 METODO PARA SOLIDIFICAR UN OXIDO METALICO EN POLVO

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de treinta y nueve
páginas mecanograifadas y dibujos que se acompañan.

15

Madrid, 30 junio 1.976

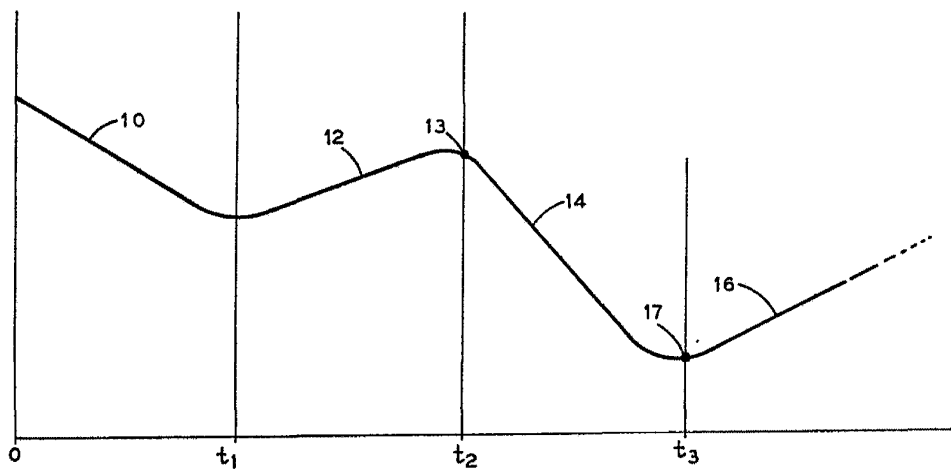
BERNARDO UNGRIA

P. P.

20

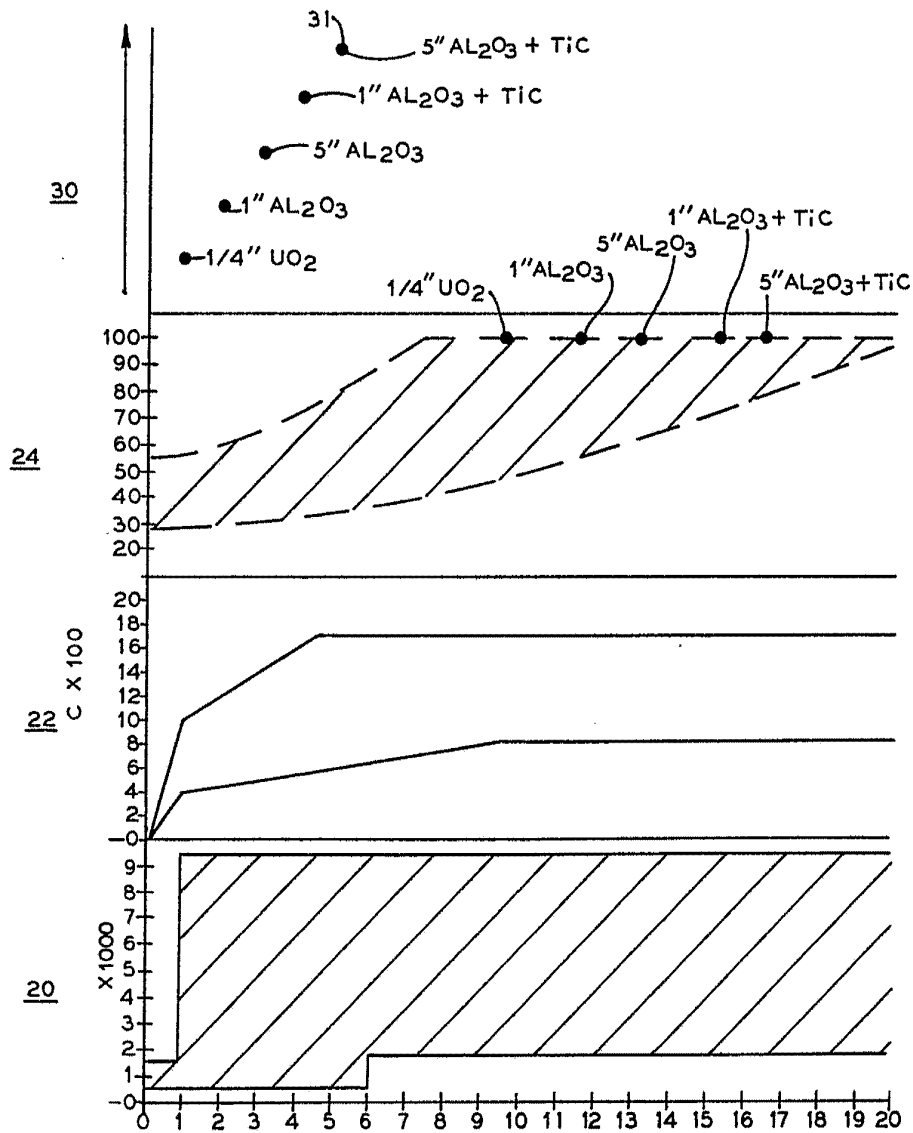
25

FIG. 1



ESCALA VARIABLE
Madrid, 30 de junio de 1.976
BERNARDO UNGRIA
p.p.

FIG.2



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 30 de junio de 1.976
 BERNARDO UNGRIA
 P.D.