

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	NUMERO 449728	10 A1
23	FECHA DE PRESENTACION 9 de Julio de 1976	

449728

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C04B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CERAMICA REFRACTARIA CONSTITUIDA ESENCIALMENTE POR GELSIANA MONOCLINICA".		
71 SOLICITANTE (ES) PATRONATO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y TECNICA "JUAN DE LA CIERVA"		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE SERRANO, 150 MADRID		
72 INVENTOR (ES) Dr. D. José Serafin Moya Corral y Dr. D. Antonio García Verduch		
73 TITULAR (ES) PATRONATO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y TECNICA "JUAN DE LA CIERVA"		
74 REPRESENTANTE D. JAVIER TRUEBA GUTIERREZ		

## MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención a que se refiere la presente Memoria constituye una novedad industrial desconocida hasta el presente en España y en el resto del mundo, y da lugar a un procedimiento de fabricación de piezas de cerámica refractaria de elevada resistencia mecánica en frío, de gran rigidez a altas temperaturas, de notable resistencia al ataque por álcalis a temperaturas elevadas, de escasa interacción con metales fundidos y de bajo coeficiente de dilatación térmica.

El comportamiento dilatométrico de esta cerámica refractaria es homogéneo y gradual, debido a la ausencia de transformaciones de fase que van acompañadas de cambios de volumen. Este tipo de comportamiento dilatométrico, unido a un bajo coeficiente de dilatación en un amplio intervalo de temperaturas, contribuye a dar a las piezas fabricadas una elevada resistencia al choque térmico.

Las piezas de cerámica refractaria, cuya fabricación es objeto de la presente invención, por su equilibrada proporción de fases, por la naturaleza de las fases cristalinas que contiene, por su escasez en fases vítreas, y por su adecuada microestructura, no sufren deformaciones en caliente hasta que se alcanzan temperaturas muy elevadas.

Una característica esencial de la cerámica refractaria a que se refiere la presente invención es que está constituida por celsiana monoclinica como fase predominante, y por vidrio como fase muy minoritaria. Algunas composiciones, que responden también a los criterios establecidos en esta invención, dan lugar a cerámica refractaria que contiene  $\alpha$ -alúmina, además de las fases mencionadas.

Los presentes inventores han descubierto que cuando se sintetiza la celsiana, o anortita bária, a partir de sus componentes por reacción en estado sólido, en presencia de sílice, se forma una solución sólida limitada de sílice en la fase hexagonal de la celsiana. La fase hexagonal de la celsiana, que es estable por encima de 1.650°C, tiene una gran tendencia a permanecer metaestable por debajo de esta temperatura, dentro del campo de estabilidad de la celsiana monoclinica.

La celsiana hexagonal o hexacelsiana, pura o conteniendo sílice en solución sólida, se transforma en celsiana monoclinica cuando se calienta a temperaturas comprendidas dentro del margen de estabilidad de esta última. La diferencia esencial

de comportamiento entre la variedad pura y la que contiene sílice disuelta es que en la segunda los tiempos de nucleación y las constantes de velocidad para el crecimiento son una diez veces superiores a los propios de la variedad pura.

5 La hexacelsiana, en estado metaestable dentro del campo de estabilidad de la celsiana monoclinica, se transforma a 300°C en celsiana ortorrómbica. Durante esta transformación, que es reversible, se produce una notable e instantánea variación de volumen. El coeficiente de dilatación lineal de la modificación ortorrómbica es:

$$\alpha_{20^{\circ} - 300^{\circ}\text{C}} = 7,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}, \text{ y el de la fase hexagonal metaestable:}$$

10  $\alpha_{300^{\circ} - 1.000^{\circ}\text{C}} = 8,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Ambos coeficientes de dilatación pueden considerarse altos.

La celsiana monoclinica, estable hasta 1.650°C, no sufre ninguna inversión a baja temperatura y posee un coeficiente de dilatación lineal mucho menor:

15  $\alpha_{20^{\circ} - 1.000^{\circ}\text{C}} = 2,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Ambos comportamientos justifican el interés de los inventores en hacer participar a la celsiana monoclinica como fase predominante en este tipo especial de cerámica refractaria.

Los estudios cinéticos y de equilibrio de fases realizados por los inventores han permitido proponer unas composiciones de pastas cerámicas y unas condiciones de cocción de las mismas que aseguran la total inversión de la celsiana a la fase monoclinica, en tiempos y temperaturas que son industrialmente viables.

20 Las mencionadas composiciones cerámicas, cuya dosificación, preparación, moldeo y cocción se describen más adelante, permiten fabricar piezas cerámicas refractarias que suman las ventajas químicas de la celsiana, como por ejemplo, su resistencia a los álcalis, a las ventajas físicas de la fase monoclinica, que tiene un bajo coeficiente de dilatación y no sufre inversiones de baja temperatura con cambio de volumen. A estas ventajas hay que añadir la presencia de una fase estable, como es la  
25  $\alpha$ -alúmina, que es compatible con la celsiana a temperaturas elevadas, y que contribuye a mejorar la estabilidad química de las piezas cerámicas, y a hacer menos crítica la composición global del sistema. Su influencia sobre las propiedades termomecánicas es también favorable.

30 La fase vítrea contenida en estas piezas de cerámica refractaria es netamente minoritaria, y está situada en los minúsculos volúmenes de concurrencia de varios cristales, formando pequeñas localizaciones y rellenando los intersticios dejados entre

5 si por los cristales refractarios, sin llegar a constituir una fase continua. Este tipo de microestructura es muy favorable para proporcionar a las piezas cerámicas una elevada rigidez a temperaturas elevadas. Las piezas fabricadas según el procedimiento de la presente invención mantienen una notable rigidez a 1.600°C, que es la temperatura máxima de uso aconsejable. Su  $T_a$  es superior a los 1 650°C

10 Uno de los componentes que intervienen en la fabricación de esta cerámica refractaria es el caolín lavado, pobre en sílice, o una arcilla caolinítica o haloisítica de adecuada pureza química y mineralógica. Los otros componentes son carbonato de bario precipitado o natural y alúmina en sus formas calcinada comercial, corindón o hidratada.

#### Descripción del procedimiento

El proceso de fabricación para el cual se solicita el privilegio de Patente de Invención es el siguiente:

15 Se realiza la molienda de las materias primas por vía seca o húmeda hasta que su tamaño de grano sea inferior a 60 micras. Los materiales así molidos se dosifican en las proporciones que se detallan más adelante, y se someten a una intensa acción de mezclado, en seco o en húmedo, utilizando los procesos habituales en cerámica, con el fin de lograr una gran intimidad de la mezcla y la mayor homogeneidad posible en la distribución de los componentes minoritarios. Se consideran componentes 20 minoritarios, no solamente a la alúmina, que interviene en cantidades moderadas en la formulación de algunas variedades de las pastas a que se refiere la presente invención, sino también a las sustancias que habitualmente se utilizan en cerámica para modificar el comportamiento reológico de las pastas, con el fin de adecuarlas al proceso de moldeado que se vaya a emplear.

25 Dada la baja solubilidad en agua de todos los ingredientes, puede utilizarse con ventaja la vía húmeda para realizar esta operación de mezclado, aunque, teniendo en cuenta las características del proceso general que se describe, el mezclado por vía seca produce también resultados suficientemente satisfactorios.

30 Las proporciones en que intervienen los distintos componentes de la pasta varían, dentro de los límites que se establecen en la presente invención, según la riqueza de cada una de las fases que se desee obtener, y según la microestructura que mejor conduzca a las propiedades últimas deseadas en el producto.

Las fases cristalinas que contienen los productos cerámicos refractarios que son objeto de la presente invención se hallan comprendidas entre los siguientes límites: Celsiana ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ ), 50-97%;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 0-47%, estando constituido por fase vítrea el resto de la composición.

5 Al modificar la composición de estas pastas dentro de los márgenes establecidos no se alteran los rasgos esenciales que caracterizan a la cerámica refractaria obtenida según el presente procedimiento.

10 Las pastas que se utilizan para obtener la clase de cerámica refractaria para cuyo procedimiento de fabricación se solicita el privilegio de Patente de Invención, se preparan por mezcla de las siguientes proporciones de materias primas crudas, expresadas en tantos por ciento en peso: Caolín lavado, arcilla caolinítica o haloisítica, o la suma de ellos, entre 35 y 55; carbonato de bario precipitado, carbonato de bario natural, o la suma de ambos, entre 25 y 45; alúmina anhidra, alúmina hidratada computada a efectos de peso por su cantidad equivalente de alúmina anhidra, o sus mezclas, entre 0 y 45.

15 La cantidad de alúmina que contiene la mezcla, dentro de los límites señalados, debe fijarse teniendo en cuenta la composición química y mineralógica del caolín lavado y de las arcillas que se empleen, y la riqueza en alúmina cristalizada que se desea que contenga la cerámica refractaria.

20 La sílice que impurifica al caolín lavado y a las arcillas caoliníticas o haloisíticas empleadas, debe ir acompañada por cantidades adecuadas de alúmina anhidra o alúmina hidratada y de carbonato bórico natural o carbonato bórico precipitado, siendo necesario que el número de moles de anhídrido silícico libre no sea superior a la suma del número de moles de alúmina anhidra, de alúmina hidratada, de carbonato bórico natural y de carbonato bórico precipitado, y de que la suma del número de moles de alúmina anhidra y de alúmina hidratada, por una parte, y la suma del número de moles de carbonato bórico natural y de carbonato bórico precipitado, por otra, sean iguales o superiores a la mitad del número de moles de anhídrido silícico no combinado contenido en la composición.

30 El número de moles de anhídrido silícico combinado en forma de caolinita o de haloisita ha de ser, además, no superior al doble de la suma del número de moles de carbonato bórico natural y de carbonato bórico precipitado existente en la mez

cla, en exceso de las cantidades computadas al considerar la sílice libre.

La composición cerámica con la cual se moldean las piezas puede con-  
5 tener la totalidad de sus ingredientes en forma cruda, tal como se ha indicado anterior-  
mente, o puede estar constituida por una mezcla en proporción variable de composi-  
ción cruda y de la misma composición, después de haber sido calcinada a temperaturas  
comprendidas entre 1.200° y 1.600°C durante periodos que oscilan entre 5 y 20 ho-  
ras, según la temperatura de cocción elegida.

El chamotado de la mezcla cruda se favorece añadiendo a dicha mezcla  
10 de un 2% a un 10% de chamota de la misma composición, finamente molida, obtenida  
en una operación anterior.

La proporción de composición cruda que contiene la mezcla debe ser -  
siempre la mínima que permita el método de moldeo elegido, el tamaño de las piezas  
cerámicas a fabricar, y la granulometría de la chamota. En el caso de chamota molida  
a tamaños inferiores a 60 micras, puede incluso prescindirse totalmente de la mezcla  
15 cruda, si se utilizan técnicas adecuadas de moldeo y se agregan los necesarios aditivos  
para modificar el comportamiento a la deformación del sistema particulado.

La composición cerámica, formulada según los requerimientos de la pre-  
sente invención, después de bien preparada y homogeneizada, debe acondicionarse pa-  
ra el moldeo, lo cual se consigue modificando su contenido en humedad y añadiendo  
20 los electrolitos, aglomerantes y lubricantes necesarios para que la pasta se adapte a las  
exigencias reológicas del método que se vaya a emplear para moldear las piezas.

Con la pasta así preparada se procede a moldear las piezas por los méto-  
dos habituales en cerámica, tales como prensado, en sus diversas modalidades, extru-  
sión, colaje, torneado, o cualquier otro, ya que la composición formulada según la -  
25 presente invención puede ser moldeada sin dificultad por cualquier método usual. Esta  
circunstancia favorable permite elegir libremente el procedimiento de moldeo que más  
convenga a la forma, al tamaño y a la textura de las piezas cerámicas que se vayan a  
fabricar.

Una vez moldeadas las piezas se procede a su secado. Aunque la compo-  
30 sición de la pasta cerámica objeto de esta invención no ofrece ninguna dificultad es-  
pecial de secado, hay que adaptar el ciclo de secado al contenido en humedad que -  
tienen las piezas después del moldeo, ya que ésta puede variar notablemente según el

procedimiento de moldeo empleado. También hay que tener la precaución de secar las piezas gruesas a velocidades moderadas.

Las piezas, ya secas, se someten a cocción cerámica normal hasta temperaturas límites que oscilan entre 1.200°C y 1.600°C, con mantenimiento de la máxima temperatura durante periodos no superiores a 6 horas. La fijación del periodo de maduración debe hacerse teniendo en cuenta la máxima temperatura alcanzada, el tamaño de las piezas y la textura y propiedades deseadas en el producto final.

En caso de ser necesario, las piezas cocidas pueden rectificarse utilizando técnicas normales de corte o abrasión.

Las piezas de cerámica refractaria obtenidas con las composiciones y procedimientos que son objeto de esta Patente de Invención, son de excelente calidad, por sus características especiales, tales como elevada resistencia mecánica en frío, gran rigidez a altas temperaturas, bajo coeficiente de dilatación y notable resistencia al ataque por álcalis en frío y en caliente.

Hecha la descripción que antecede, es necesario añadir que los detalles de realización de la idea expuesta pueden variarse sin que por ello cambie la esencia de la invención, que es la que se desprende de los párrafos anteriores y la que se reivindica en las siguientes

## REIVINDICACIONES

Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

1) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CERAMICA REFRACTARIA CONSTITUIDA ESENCIALMENTE POR CELSIANA MONOCLINICA", caracterizado por que las materias primas empleadas, caolin lavado, arcilla caolinífrica o haloisítica, carbonato de bario precipitado, carbonato de bario natural, alúmina anhidra y alúmina hidratada, se muelen hasta que sus partículas tengan tamaños inferiores a 60 micras.

2) Un procedimiento, según reivindicación 1, y caracterizado además por que la dosificación en peso de las materias primas se realiza en las proporciones que se especifican a continuación, las cuales varían según el método de moldeo a emplear, y la composición por fases y las propiedades que se desean en las piezas acabadas: Caolín

lavado, arcilla caolinítica o haloisítica, o la suma de ellos, entre 35% y 55%; carbonato de bario precipitado, carbonato de bario natural, o la suma de ambos, entre 25% y 45%; alúmina anhidra, alúmina hidratada computada a efectos de peso por su cantidad equivalente de alúmina anhidra, o sus mezclas, entre 0% y 45%.

5                   3) Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores, y caracterizado además por que en la composición global de la pasta, la sílice que impurifica el cao-  
lín lavado y a las arcillas caoliníticas o haloisíticas empleadas, debe ir acompañada  
por cantidades adecuadas de alúmina anhidra o alúmina hidratada y de carbonato bá-  
rico natural o carbonato bórico precipitado, siendo necesario que el número de moles de  
10                   anhídrido silícico libre no sea superior a la suma del número de moles de alúmina anhi-  
dra, de alúmina hidratada, de carbonato bórico natural y de carbonato bórico precipi-  
tado, y de que la suma del número de moles de alúmina anhidra y de alúmina hidratada,  
por una parte, y la suma del número de moles de carbonato bórico natural y de carbo-  
nato bórico precipitado, por otra, sean iguales o superiores a la mitad del número de  
15                   moles de anhídrido silícico no combinado contenido en la composición.

El número de moles de anhídrido silicio combinado en forma de caolinita o de haloisita ha de ser, además, no superior al doble de la suma del número de moles de carbonato bórico natural y de carbonato bórico precipitado existente en la mezcla, en exceso de las cantidades computadas al considerar la sílice libre.

20                   4) Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores, y caracterizado además por que las materias primas dosificadas según lo especificado en las reivindica-  
ciones segunda y tercera, se mezclan íntimamente en seco o en húmedo, se aglomera  
la mezcla de modo conveniente, se deseca dicha mezcla y después se calcina a tempe-  
raturas comprendidas entre 1.200°C y 1.600°C durante periodos que oscilan entre 5 y 20  
25                   horas, según la temperatura de cocción elegida. La mezcla así calcinada se muele y se  
separa en diversas fracciones de tamaño de grano, elegidas según el tamaño y las propie-  
dades deseadas de las piezas que se han de moldear.

5) Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores, y caracterizado por que la mezcla de materias primas crudas, dosificadas según lo especificado en las  
30                   reivindicaciones segunda y tercera, por una parte, y la mezcla calcinada según lo es-  
pecificado en la reivindicación cuarta, por otra, bien solas, o bien constituyendo mez-  
clas de ambas en cualquier proporción y adecuados tamaños de grano, se acondicionan

con la humedad y con los aditivos habituales en cerámica que sean más convenientes para el método de moldeo que se vaya a emplear.

5

6) Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores, y caracterizado porque, con la mezcla preparada y acondicionada según lo especificado en la reivindicación quinta, se moldean las piezas cerámicas y, después de secas, se someten a cocción cerámica normal, manteniéndolas durante un periodo no superior a seis horas a una temperatura máxima que debe ser fijada dentro del intervalo comprendido entre 1.200°C y 1.600°C, según las propiedades finales deseadas en las piezas.

10

7) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CERAMICA REFRACTARIA CONSTITUIDA ESENCIALMENTE POR CELSIANA MONOCLINICA", tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria y reivindicaciones que consta de 9 páginas escritas por una sola cara.

Juan Lirio