

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

25 MAYO 1977

CANCELADA

**PATENTE DE INVENCION**

19 ES

11

21

22

450238

10 A1

FECHA DE PRESENTACION  
28 Julio 1975

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO 75 23428	52 FECHA 28 Julio 1975	53 PAIS FRANCIA
--	---------------------------	--------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C03C1103B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MATERIALES VITROCERAMICOS CON ALTO PORCENTAJE DE OXIDO DE HIERRO.

71 SOLICITANTE (S)  
COMPAGNIE INTERNATIONALE DE MINERALURGIE - CIM.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
NEUILLY-SUR-SEINE (Francia) 62 rue de Villiers

72 INVENTOR (ES)  
M. Eugène Le Bras, al cual cede todos sus derechos a la sociedad solicitante.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
D. FRANCISCO JAVIER PLAZA Y SAENZ DE GENZANO

La presente invención se refiere a la fabricación de materiales vitrocerámicos que presentan buenas características físicas y químicas y un bajo costo de producción. Tales materiales son muy solicitados para múltiples aplicaciones, en particular para revestimientos de paredes, suelos, bancos de laboratorio, etc... Los materiales vitrocerámicos según la invención, presentan especialmente resultados particularmente ventajosos, en lo que concierne a la resistencia mecánica a la flexión y la resistencia a la abrasión.

Los productos vitrocerámicos de la presente invención han sido puestos en práctica por la solicitante con ocasión de la investigación de mezclas vitrificables de bajo costo, y más particularmente para evitar el empleo de óxidos alcalinos, de los que se sabe que el precio de las materias primas es de los que gravan fuertemente el costo de la mezcla vitrificable por numerosos vitrocerámicos.

La presente invención se interesa por los productos vitrocerámicos cuya composición recurre principalmente a los óxidos de silicio, de hierro, y de calcio, cuyas materias primas están muy generalizadas, y provienen, por ejemplo, de productos de cantera o de desechos de la industria, poco costosos.

Orientándose hacia este tipo de composiciones, la solicitante ha deseado también sacar provecho de ciertas características de los diagramas ternarios  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ , que figuran, por ejemplo, en la obra "Fase Diagrama" Materiales Ciencias/Tecnológicas, volumen II, páginas 106 y 107. Estos diagramas en efecto, tienen en común que presentan en su región central un lugar en el que las temperaturas de los líquidos son relativamente poco elevadas y los isoterms están muy apartados, lo que es investigado para la elaboración y formación de vidrios a niveles moderados de temperatura, en que, además, las especies cristalinas susceptibles

de precipitación, son en número limitado y, además, para varias son idénticas (pseudo-wollastonite, rankinite y tridymite) lo que hace probable una buena reproductibilidad de los resultados de los tratamientos de ceramización.

5 Los productos vitrocerámicos de la presente invención, recurren principalmente, como acaba de ser citado, a los óxidos de silicio, de hierro, y de calcio; son caracterizados porque contienen además los óxidos de aluminio, de boro, y eventualmente de magnesio, en las proporciones siguientes, expresados en %  
10 ponderales de óxidos contenidos en el producto elaborado:

$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$  comprendido entre 40 y 50 %.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  comprendido entre 16 y 30 %.

$\text{CaO} + \text{MgO}$  comprendido entre 24 y 40 %.

15 la suma  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$  está comprendida entre 2 y 15%, y la suma de los óxidos arriba citados representa al menos el 90% del peso del producto final, y además, un agente nucleante está presente en la proporción de al menos 0,5%.

Este dominio de composición está representado en la figura 1 en el diagrama triangular ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , haciendo abstracción de los otros óxidos.  
20

Entre los agentes nucleantes, el óxido de cromo ha permitido conducir a la cristalización más fina y a los mejores resultados, y todo especialmente con las composiciones preferidas siguientes:

25	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
	34-40	2-6	2-6	25-38	0-10	18-27	0,7-2

Las mezclas vitrificables corresponden a las composiciones de los productos de la invención exigiendo solamente temperaturas relativamente bajas (1350-1400° C) para conducir a la  
30

elaboración de vidrios bien afinados. Además, refractarios básicos clásicos, a base de MgO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, convienen para la confección de las cubas de los hornos destinadas a la fusión de estos vidrios.

5 En el momento de la elaboración del vidrio, el estado de óxido-reducción del baño fundido debe ser mantenido de tal forma que no haya precipitación de hierro en estado libre.

Los vidrios obtenidos tienen una curva de viscosidad de fuerte declive y presentan por consecuencia un intervalo de trabajo relativamente corto. Pueden sin embargo ser puestos en forma por los medios convencionales de la industria vidriera y, además, su gran fluidez a alta temperatura los permite prestarse a la -  
10 puesta en forma por ciertas técnicas especiales, utilizadas hasta el momento, sobre todo en metalurgia.

Después de la operación de formación, es útil enfriar -  
15 los objetos obtenidos hasta la temperatura ambiente, por ejemplo con vistas a una elaboración complementaria, más fácil y menos costosa; cuando dichos objetos se encuentran aún en estado vítreo, conviene generalmente aplicarlos un tratamiento térmico de recocido. En efecto, los vidrios del dominio de la invención -  
20 son de coeficiente de dilatación bastante elevado, del orden de  $75 \cdot 10^{-7}$ .

El tratamiento térmico de ceramización comprende, preferentemente, como es usual, las dos fases sucesivas ya citadas, - una de nucleación, produciendo el nacimiento de gérmenes cristalinos finos y numerosos, y la segunda de cristalización o desarrollo de los cristales, permitiendo el desarrollo a partir de  
25 estos gérmenes, de una cristalización fina, abundante y uniforme, repartida en todo el espesor de los objetos. Según los criterios de calidad buscados para el producto cerámico, las condiciones de tratamiento varían un poco, pero, en todo estado de  
30

causa, la obtención de productos de buenos resultados no exige tratamientos de ceramización de duración exageradamente prolongada, ni de temperaturas muy elevadas. Por ejemplo, resistencias mecánicas a la flexión del orden de 20 h.bars, y/o resistencias a la abrasión de índice de Capon del orden de 6.000 a 8.000 son obtenidos con duración de 30 minutos para cada fase de tratamiento térmico, los niveles de temperatura de estas fases se sitúan, para la nucleación, hacia 750 a 800° C y, para el desarrollo de los cristales, hacia 900° C.

10 Cuando la resistencia a la abrasión es investigado más particularmente, interesa, por término medio, reducir la temperatura y la duración del tratamiento de cristalización o de desarrollo de los cristales, y reducir así la temperatura de nucleación, para alargar la duración.

15 La determinación de los límites, precedentemente reivindicados, del dominio de las composiciones, resulta de las consideraciones de las propiedades y del nivel de los resultados de los productos vitrocerámicos obtenidos, y de las observaciones hechas en el momento de la puesta en práctica de la invención, en las fases de elaboración del vidrio, de su formación y/o de su tratamiento de ceramización, así como aparece en los ejemplos de realización dados más adelante.

20 Limitaciones complementarias son de tener en consideración, cuando se seleccionan las materias primas destinadas a la preparación de la mezcla vitrificable, debido a su porcentaje de ciertos constituyentes minerales.

25 Así, a fin de evitar una tendencia demasiado grande a la desvitrificación, conviene limitar el porcentaje de agentes mineralizadores. En particular, los porcentajes de fluoruros y fosfatos, expresados, respectivamente, bajo forma de,  $F_2Ca$  y

(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ca<sub>3</sub>, son de preferencia tales como F<sub>2</sub>Ca < 1% y F<sub>2</sub>Ca + (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub> < 3% del peso del vidrio elaborado. De manera análoga, la solicitante ha observado que el porcentaje global en óxidos alcalinos es, ventajosamente, mantenido inferior al 3%,  
5 estos elementos pueden aportar, además, cristales parásitos y una cristalización más heterogénea y gruesa, muy especialmente en la superficie.

Los productos vitrocerámicos, conforme a la invención, son opacos, de color castaño bastante oscuro, el aspecto de su  
10 superficie es agradable, satinado, mate o ligeramente brillante, y de una conservación fácil incluso sin un tratamiento previo de acabado de superficie por pulido mecánico.

La ceramización de los vidrios de la invención se acompaña generalmente de un aumento de la masa de volumen pudiendo  
15 alcanzar el 3%. La del producto cerámico es del orden de 3,1-3,2 g/cm<sup>3</sup>. Varía en particular con las proporciones de las diversas especies de la fase cristalina: principalmente la wollastonite (CaO, SiO<sub>2</sub>), de masa de volumen 2,8-2,9 g/cm<sup>3</sup>, y la hedenbergite (CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), de masa de volumen 3,5-3,6 g/cm<sup>3</sup>. Las  
20 otras especies, eventualmente presentadas en más débiles porcentajes, son: el rankinite (3 CaO.2 SiO<sub>2</sub>), de los ferritas de calcio y la magnetita. El ferromagnetismo, que es una manifestación de la cristalización de magnetita, parece favorecido para una elevación de la temperatura del desarrollo de los cristales, y es generalmente más débil, mientras que ésta es inferior  
25 a 950° C.

El coeficiente de dilatación lineal de los productos vitrocerámicos, conforme a la invención, es ligeramente inferior al de los vidrios-madre, es decir, los productos vítreos  
30 correspondientes aún no ceramizados. El coeficiente disminuye

cuando la temperatura de desarrollo de los cristales se eleva, pudiendo descender así alrededor de  $70.10^{-7}$ .

La resistencia a la flexión de los productos vitrocerámicos de la invención, se ha indicado ya más arriba, como una de sus características más interesantes. Medida por el método de la flexión, entre 4 puntos de apoyo, esta resistencia alcanza valores del orden de 20 hbars, es decir, en una unidad no normalizada  $20 \text{ kg/mm}^2$ . Por comparación con los del vidrio silico-sodo-cálcico ordinario recocido, estos resultados son 2 ó 3 veces más elevados.

Su resistencia a la abrasión es otra característica particularmente ventajosa para ciertas aplicaciones de los vitrocerámicos de la invención. La medida por el método de Capon, según la norma NF.P.61.301. conduce a índices que alcanzan de 6.000 a 10.000, cuando para el basalto fundido, producto largo tiempo considerado como presentador de índices particularmente elevados, es del orden de 4.500.

Se ve que tales propiedades, asociadas en un buen porcentaje a los productos químicos usuales, aventajan muy especialmente los productos de la invención para ciertas aplicaciones, tales como revestimientos de suelos, lugares públicos, conductos para materiales a granel cargados de materias abrasivas, materiales de trituración, etc...

Para ilustrar las ventajas de la invención y sus diferentes características, se dan a continuación ejemplos, no limitativos de realización de los productos vitrocerámicos así como de algunas de sus propiedades.

#### Ejemplo 1

Los productos vitrocerámicos según la invención se han obtenido a partir de un vidrio n<sup>o</sup>. 1, cuya composición figura -

sensiblemente en la región central del dominio del procedimiento de obtención de las composiciones reivindicadas.

Estas composiciones así obtenidas (expresada en % ponderales de óxidos) es: 37% de  $\text{SiO}_2$ , 22% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 32% de  $\text{CaO}$ , 4% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4,25% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 0,75%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

La mezcla vitrificable está constituida de las materias primas siguientes (en Kg. para 100 kg de vidrio a elaborar):

	Arena	31,5
10	Caliza	52,8
	Pirita calcinada	22,2
	Colemanita	9,4
	Caolín	10,5
	Cromado de hierro	<u>1,69</u>
15		128,09

Sobre el diagrama triangular representado en la figura 1, el punto en que figura la composición arriba citada está señalado por una cruz en el interior del dominio reivindicado por la presente demanda.

La fusión y el afinado del vidrio se realizan sin sobrepasar temperaturas del orden de  $1.450^\circ\text{C}$ ., en una cuba cuya guarnición refractaria es a base de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$  y se calienta por quemadores de mayut cuya combustión es regulada a 5 % de exceso de aire.

El vidrio afinado obtenido es ligado en placas de alrededor de 6 mm. de espesor, que son recocidas de manera clásica, para un enfriamiento cuidado entre  $700$  y  $550^\circ\text{C}$ .

Con este vidrio recocido se confeccionan seguidamente probetas fabricadas, con ayuda de una muela diamantada de granulometría de  $45\mu\text{m}$ . Estas probetas que presentan una sección -

derecha de 5 x 5 mm., son utilizadas para la determinación de las características del vidrio madre, (es decir, del vidrio - obtenido antes del tratamiento térmico de nucleación y de cristalización) y de las características de los productos cerámicos que se dan a continuación.

CARACTERISTICAS DEL VIDRIO

El vidrio en sí es de color negro y tiene una masa de volumen de 3,12 g/cm<sup>3</sup>. a 20° C.

Algunas de estas temperaturas características son las siguientes (en °C) medidas según la norma francesa NF B 30-010.

CUADRO 1

<u>Temperaturas características</u>	<u>Símbolo</u>	<u>Recocido</u>	<u>Templado</u>
- Temperatura inferior de recocido	T <sub>I</sub>	-	550
- Temperatura media de transformación	T <sub>M</sub>	651	656
- Temperatura de deformación	T <sub>D</sub>	682	690

Su coeficiente de dilatación lineal entre 20 y 300° C. es de  $80 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C.}^{-1}$ .

Su temperatura superior de desvitricación se sitúa hacia 1.250° C.

Su resistencia a la flexión, determinada por el método de los 4 puntos de apoyo, es de 10 hbars (8,7 hbars para la luna de vidrio del procedimiento Float).

La medida de su resistencia a la abrasión por frotación (máquina Capon) conduce a un índice de 1.700.

Su viscosidad varía de manera rápida en función de la temperatura: el logaritmo de la viscosidad es igual a 2 para -

1.190° C. y a 3 para 1.150° C., pero la medida es rápidamente entorpecida por la aparición de una fase cristalina.

CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS CERAMICOS.

5 Numerosos tratamientos térmicos de nucleación y de -  
cristalización han sido probados, de los cuales indicamos so-  
lamente algunos ejemplos, en el cuadro 2. Estos tienen en co-  
mún la velocidad de elevar la temperatura uniformemente, de 3° C/  
minuto, y la forma de enfriamiento, que es efectuado una vez la  
permanencia a más alta temperatura termina, cortando la alimen-  
10 tación eléctrica del horno de tratamiento. Este enfriamiento -  
natural se hace sensiblemente a la velocidad de 5° C/minuto, -  
hasta 300° C., temperatura en la que las probetas pueden estar  
sin perjuicio colocadas a temperatura ambiente.

CUADRO 2

15

Tipo de tratamiento	Nucleación		Ceramización		Resistencia flexión (hbar)	Resistencia abrasión (índice de CAPON)
	Temper. (°C)	Duración (hora)	Temper. (°C)	Duración (hora)		
A	750	0,5	900	0,5	20	6.000
B	700	0,5	850	0,5	18	7.000
C	700	2	850	0,5	19	10.000
D	800	0,5	950	0,5	22	5.000
25 E	850	0,5	1000	0,5	16	3.500

25

Las temperaturas de los intervalos de tratamiento, práctica-  
mente utilizables, se escalonan entre 675 y 850° C. para la nuclea-  
ción, y entre 850° y 1000° C. para el desarrollo de los cristales.

30

Los resultados de las medidas de resistencia a la flexión

y a la abrasión, dados en el cuadro 2, que son valores medios determinados sobre series de 8 probetas, muestran que es posible obtener simultáneamente, a niveles elevados, las dos propiedades estudiadas.

5           Se ha observado, con ocasión de otros diversos ensayos, no mencionados, que cuando la resistencia a la abrasión es más particularmente investigada, es ventajoso reducir a la vez la temperatura y la duración del desarrollo de los cristales, así como la temperatura de nucleación, bajo reserva de -  
10           alargar la duración de esta misma fase de nucleación.

El producto cerámico contiene, así como se ha dicho más arriba, cristales de wollastonito y de hedenbergite.

15           El examen del difractograma X incita a pensar que estos cristales no son puros, que pueden existir substituciones Ca-Fe en estos cristales y que pueden añadirse cristales de -  
rankinite de una ferrita de calcio y de magnetita.

20           El coeficiente de dilatación entre 20 y 300° C. de las muestras cerámicas se escalona entre  $75 \cdot 10^{-7}$  y  $70 \cdot 10^{-7}$ , los valores más débiles son alcanzados por las temperaturas de desarrollo de los cristales, más elevadas.

La masa voluminosa de los productos cerámicos es del orden de  $3,1 \text{ g/cm}^3$ .

#### Ejemplo 2

25           Se dan a continuación, en el cuadro 3, ejemplos de vidrios que han sido elaborados en condiciones semejantes a las que son descritas para el vidrio n.º 1 del ejemplo precedente. A las materias primas indicadas en el ejemplo n.º 1 se añade la dolomite para las composiciones que deban contener MgO.

30           Se han realizado, a propósito, dos composiciones conteniendo un óxido alcalino  $\text{Na}_2\text{O}$ , introducido bajo forma de sulfato

to de sodio. Además del inconveniente del precio de la materia prima, como ya se ha dicho, que presenta la adición de óxidos alcalinos, la presencia de estos últimos conduce a una mala -  
cristalización. En el caso de vidrio al 2% de  $\text{Na}_2\text{O}$  (vidrio número 28) después del tratamiento térmico el vidrio cerámico -  
5 presenta una mediocre resistencia a la flexión. En el caso de un vidrio al 5% de  $\text{Na}_2\text{O}$  (vidrio n.º. 29) no se ha podido obtener más que una cristalización basta y heterogénea dando propiedades mediocres y dispersas cualquiera que sea el tratamiento térmico aplicado.  
10

Las composiciones de los vidrios son expresadas en % -  
ponderales de óxidos, las proporciones de las materias primas están calculadas de manera clásica, así como lo son en el ejemplo n.º. 1.

15 Se ha indicado en el cuadro n.º. 3, por cada vidrio, un tipo de tratamiento térmico, asegurando un buen término medio entre la resistencia a la flexión y la resistencia a la abrasión, tratando de alargar, en lo posible, la duración del tratamiento. Estos tratamientos son identificados por las letras  
20 A, B, C y D correspondiendo, respectivamente, a los tratamientos térmicos de nucleación y de cristalización indicados en el cuadro 2.

En el caso de los vidrios números 7, 8, 14, 21, 23, 24 y 29, ningún tratamiento térmico ha conducido a resultados significativos. Esto es lo que se ha representado por tres puntos (...)  
25 (...) en las columnas de los tratamientos térmicos y de las propiedades correspondientes.

Es de señalar que cierto número de composiciones del cuadro 3 salen del dominio definido por las reivindicaciones -  
30 de la presente solicitud. Únicamente son citadas para poner en

evidencia, por comparación, las ventajas de las composiciones de la presente invención.

Es así como son excluidas de la invención, por la reivindicación 1ª., las composiciones números 2, 6, 7, 15 y 20 para la condición  $40\% \leq \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 50\%$ , las composiciones números 8, 14, 15, 22, 23 y 24 para la condición  $16\% \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 30\%$ , y las composiciones números 21 y 23 para la condición  $24\% \leq \text{CaO} + \text{MgO} \leq 40\%$ .

No son excluidas de la invención composiciones que comprenden productos alcalinos, a condición de que el porcentaje en óxidos alcalinos sea inferior al 3% en peso.

CUADRO 3

	Composición del vidrio (z peso)									Tipo de tratamiento	Resist. flección	Resist. abrasión	Observaciones
	Nº	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
15	2	30	22	39		4	4,25		0,75	C	8	2000	
	3	32	-	37		-	-		-	C	12	3500	
20	4	34	-	35		-	-		-	B	17	7000	
	5	40	-	29		-	-		-	B	18	6000	
	6	42	-	27		-	-		-	D	14	3000	
	7	44	-	25		-	-		-	...	...	...	(1)
	8	37	15	39		-	-		-	...	...	...	(2)
25	9	-	18	36		-	-		-	C A	18	0000	
											20	5000	
	10	-	20	34		-	-		-	A	19	8000	
	11	-	24	30		-	-		-	B	17	9000	
	12	-	26	28		-	-		-	B	19	8000	
30	13	-	28	26		-	-		-	A	13	6000	

	14	-	30	24		-	-		-	...	...	...	(3)
	15	44	15	32		-	-		-	D	11	3000	
	16	41	18	-		-	-		-	D	15	5000	
	17	39	20	-		-	-		-	A	20	7000	
5	18	35	24	-		-	-		-	B	19	8000	
	19	33	26	-		-	-		-	A	17	5000	
	20	30	29	-		-	-		-	C	10	4000	
	21	40	28	23		-	-		-	...	...	...	(4)
	22	34	31	26		-	-		-	A	12	4000	
10	23	34	15	42		-	-		-	...	...	...	(5)
	24	40	13	38		-	-		-	...	...	...	(6)
	25	37	22	30	2	-	-		-	A	18	7000	
	26	37	22	26	6	-	-		-	B	17	7000	
	27	37	22	22	10	-	-		-	B	10	3000	
15	28	37	21	31		-	-	2	-	C	11	5000	(7)
	29	37	20	29		-	-	5	-	...	...	...	(8)
	30	36,75	22	32		-	-		0,5	C	17	6000	
	31	36,25	21,5	31,5		-	-		2	B	12	4000	

20 (1) y (2): Desvitrificación; (3): Cristalización gruesa, disper -  
 sión de los resultados; (4): Cristalización gruesa, dispersión; -  
 (5): Desvitrificación; (6): Cristalización gruesa; (7): Cristali  
 zación heterogénea; (8): Cristalización gruesa y heterogénea.

25 La Solicitante ha observado además que el reemplazamiento  
 de CaO por MgO puede recomendarse cuando se deseen mejorar ciertas  
 propiedades del vidrio (alargamiento de los intervalos de trabajo,  
 reducción de la tendencia a la desvitrificación), si el porcenta-  
 30 je en MgO es mantenido inferior al 10%. No conviene, sin embargo,  
 reducir por debajo del 25% el porcentaje en CaO, este óxido inter  
 viene en las principales especies cristalinas desarrolladas en el

momento del proceso de ceramización.

La Solicitante ha observado igualmente que  $Al_2O_3$  y  $B_2O_3$  actúan esencialmente, en la gama de los porcentajes reivindicados, sobre las propiedades del vidrio y provocan en particular un alargamiento del intervalo de trabajo y una reducción de la tendencia a la desvitrificación. Además, la presencia de estos elementos es favorable a la resistencia química y más especialmente a la resistencia a los ácidos y a las bases, no solamente para los vidrios intermedarios (vidrios-madrè), sino para los materiales vitrocerámizados. Cuenta tenida del costo de las materias primas y/o de las dificultades que se encuentran en el momento de la fusión, se ha obtenido un buen término medio para las propiedades generalmente inferiores al 6%, y tanto para  $B_2O_3$  como para  $Al_2O_3$ .

15

N O T A:

En resumen, la presente patente de invención se contrae a las siguientes reivindicaciones:

1ª.- "Procedimiento de fabricación de materiales vitrocerámicos con alto porcentaje en óxido de hierro", y eventualmente de silicio y de calcio y conteniendo, además, óxidos de aluminio, de boro y de magnesio, caracterizado porque en una primera fase del proceso se mezclan en porcentajes ponderales  $SiO_2 + Al_2O_3 + B_2O_3$  comprendiendo entre el 40 y el 50 por ciento, se añade  $Fe_2O_3$  en una proporción del 16 al 30 por ciento, (la totalidad de los óxidos de hierro se expresa bajo esta forma de óxido de hierro férrico)  $CaO + MgO$  en una proporción entre el 24 y el 40 por ciento, añadiendo al resultado un conjunto  $Al_2O_3 + B_2O_3$ , en una proporción entre el 2 y el 15 por ciento; a continuación y en una segunda fase, se añade el resultado integrado por los constituyentes anteriores y que representan al menos un 90 por ciento

de peso del producto obtenido y un agente de nucleación en una proporción al menos de un 0,5 por ciento.

5 2ª.- "Procedimiento de fabricación de materiales vitrocerámicos con alto porcentaje en óxido de hierro", según la reivindicación 1ª., caracterizado porque el agente de nucleación que se integra en el producto a obtener en la segunda fase es  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y la suma de los porcentajes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{F}^-$ , expresados bajo forma, respectivamente, de  $(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_3$  y  $\text{F}_2\text{Ca}$ , es inferior al 3 por ciento del peso de producto elaborado.

10 3ª.- "Procedimiento de fabricación de materiales vitrocerámicos con alto porcentaje en óxido de hierro", según la reivindicación 2ª., caracterizado porque la proporcionalidad de obtención es la de  $\text{SiO}_2$  a 34-40; la de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 2-6; la de  $\text{B}_2\text{O}_3$  a 2-6; la de  $\text{CaO}$  a 25-38; la de  $\text{MgO}$  a 0-10; la de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 18-27 y la de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a 0,7-2.

15 4ª.- "Procedimiento de fabricación de materiales vitrocerámicos con alto porcentaje en óxido de hierro", según las reivindicaciones 2ª. y 3ª., caracterizado porque el porcentaje en  $\text{F}^-$ , expresado bajo forma de  $\text{F}_2\text{Ca}$  es inferior al 1 por ciento.

20 5ª.- "Procedimiento de fabricación de materiales vitrocerámicos con alto porcentaje en óxido de hierro", según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el porcentaje global en óxidos alcalinos es inferior al 3 por ciento.

25 6ª.- "Procedimiento de fabricación de materiales vitrocerámicos con alto porcentaje en óxido de hierro", según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento térmico de ceramización se hace entre 670 y 1000 grados centígrados.

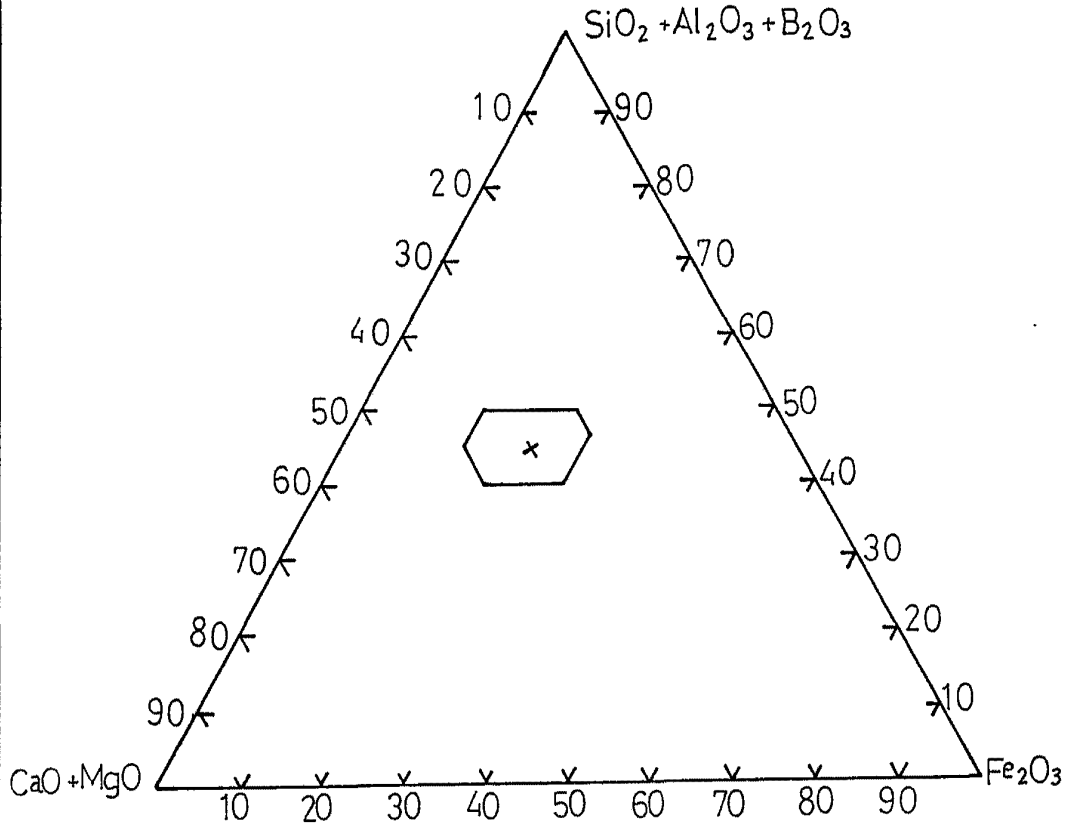
30 7ª.- "Procedimiento de fabricación de materiales vitrocerámicos

cos con alto porcentaje en óxido de hierro", según una de las reivindicaciones 1ª. a 5ª., caracterizado porque con vistas a obtener altos resultados de resistencia a la abrasión, el tratamiento de ceramización es realizado sin sobrepasar una temperatura de 850 grados centígrados.

5  
8a.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MATERIALES VITROCERAMICOS CON ALTO PORCENTAJE EN OXIDO DE HIERRO", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que consta de 16 páginas mecanografiadas y dibujo adjunto.

Madrid, 20 JUN 1970  
Francisco Javier Plaza  
P. P.

Fig. única.



Escala variable

28 JUL. 1979