



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	456081		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			18.2.77		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	22	FECHA	32	PAIS
31	NUMERO		18.2.76		estadounidense
	658.982				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C04B		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA SINTERIZAR UN CUERPO DE CERAMICA NO COCIDO.

71	SOLICITANTE (S)
	FORD MOTOR COMPANY

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	The American Road, Bearborn - Michigan - ESTADOS UNIDOS.

72	INVENTOR (ES)
	James Nicholas Lingscheit, de nacionalidad estadounidense.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

1 Se describe un método para efectuar la sinterización
de cuerpos de cerámica no cocidos, constituidos por óxidos po
licristalinos bi o multimetálicos que consisten en: (A) encap
sular el cuerpo que ha de ser sinterizado en una cámara, que
5 tiene (i) una porción de pared interna constituida por una com
posición sinterizada de óxido policristalino bi- o multi-metá
lico del mismo tipo que el cuerpo que se sinteriza, de modo
que durante su calentamiento efectuado en el curso de la opera
ción de sinterización, los óxidos metálicos volátiles que for
10 man parte de dicha composición den lugar a la formación de una
atmósfera de dichos elementos constitutivos alrededor del cuer
po que se sinteriza, y (ii) una porción de pared externa cons
tituida por una cerámica sinterizada sustancialmente impermea
ble esencialmente no reactiva con dichos óxidos policristali
15 nos bi- o multi-metálicos; y (B) calentar la cámara con dicho
cuerpo encapsulado en ella a una temperatura y durante un tiem
po necesarios para sinterizar dicho cuerpo con el objeto de
obtener la densidad deseada.

ESPECIFICACION

20 Esta solicitud de patente se refiere a un método para
sinterizar cuerpos de cerámica no cocidos constituidos por óxi
dos policristalinos bi- o multi-metálicos. Más particularmente,
esta solicitud de patente se refiere a un método para sinteri
zar cuerpos de cerámica no cocidos de la composición indicada
25 más arriba, de tal manera que dichos cuerpos no sufran una
pérdida de óxidos metálicos volátiles durante la sinterización.
De manera todavía más particular, esta solicitud de patente se
refiere a un método para realizar la sinterización de cuerpos
de cerámica de forma alargada y no cocidos, tales como tubos
30 o barras, que tienen la composición en cuestión. Finalmente,

1 el invento se refiere a un método para sinterizar cuerpos de
cerámica no cocidos, dotados de una forma, por ejemplo tubos,
utilizables como electrólito cristalino sólido en los aparatos
de transformación de la energía.

5 ANTECEDENTES DEL INVENTO

Los cuerpos de cerámica no cocidos a los cuales es apli-
cable el procedimiento según el invento, están constituidos
por óxidos policristalinos bi- o multi-metálicos. Los cuerpos
realizados a partir de estas composiciones son particularmente
10 útiles como electrólitos sólidos en aparatos de transformación
de la energía, particularmente en los que utilizan metales fun-
didos y/o sales de metales fundidos como agentes reactivos.

Entre los numerosos óxidos policristalinos bi- o multi-
metálicos a los cuales es aplicable el procedimiento según el
15 invento, están incluidas las composiciones de alúmina tipo
beta, que presentan todas una estructura cristalina genérica
fácilmente identificable mediante difracción de rayos X. Por
ejemplo, la alúmina tipo beta o la alúmina sódica tipo beta,
es un material que puede ser utilizado bajo la forma de una se-
rie de capas de óxido de aluminio mantenidas separadas por co-
20 lumnas de cadenas lineales de enlace Al-O, ocupando los iones
de sodio unos emplazamientos situados entre las capas y las co-
lumnas mencionadas más arriba. Entre los numerosos materiales
policristalinos de alúmina tipo beta, que pueden ser tratados
25 de acuerdo con el procedimiento según el invento, se hallan
los siguientes:

(1) La alúmina standard tipo Beta que presenta la es-
tructura cristalina descrita más arriba constituida por una se-
rie de capas de óxido de aluminio mantenidas separadas por ca-
30 pas de cadenas lineales de enlace Al-O ocupando el sodio unos

1 emplazamientos situados entre las capas y las columnas mencio
nadas. La alúmina tipo Beta se forma a partir de composiciones ,
que incluyen, por lo menos, 80% en peso, y preferentemente,
como mínimo aproximadamente 85% en peso de óxido de aluminio
5 y aproximadamente entre 5 y 15% en peso, y preferentemente en
tre 8 y 11% en peso, de óxido de sodio. Existen dos formas .
cristalinas bien conocidas de alúmina tipo Beta, que presentan
ambas la estructura cristalina genérica de alúmina tipo Beta
descrita más arriba y que pueden ambas ser identificadas fácil
10 mente por su característica particular de configuración de di
fracción de los rayos X. La alúmina Beta es una forma cristali
na que puede ser representada por la fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. La
segunda forma cristalina es la alúmina β ", que puede ser repre
sentada por la fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Se observará que la forma
15 cristalina β " de la alúmina tipo Beta, contiene aproximadamen
te el doble de sosa (óxido de sodio) por peso unitario de ma
terial con relación a la alúmina Beta.

(2) La alúmina tipo Beta modificada por óxido de boro
 B_2O_3 , en la cual se ha añadido a la composición aproximadamen
20 te de 0,1 a 1% en peso de óxido de boro.

(3) La alúmina tipo Beta sustituida, en la cual los
iones de sodio de la composición han sido sustituidos parcial
mente o en su totalidad con otros iones positivos, los cuales
son preferentemente iones metálicos.

25 (4) La alúmina tipo Beta modificada por la adición de
una pequeña proporción en peso de iones metálicos que tienen
una valencia no superior a dos, de modo que la composición de
alúmina tipo Beta modificada incluye una mayor proporción en
peso de iones de aluminio y oxígeno y una menor proporción en
30 peso de un ion metálico en una combinación de red cristalina,

1 migrando los cationes con relación a la red cristalina, como
resultado de un campo eléctrico, siendo el modo de realización
preferido destinado a ser utilizado en estos aparatos de trans-
formación de la energía eléctrica, el modo de realización en
5 el cual el ion metálico que tiene una valencia no superior a
dos es bien litio o bien magnesio, o una combinación de litio
y magnesio. Estos metales pueden incluirse en la composición
bajo la forma de óxido de litio o de óxido de magnesio, o ba-
jo la forma de mezclas de estos óxidos en cantidades variables
10 entre 0,1 y 5% en peso aproximadamente.

Los materiales policristalinos mencionados más arriba
y algunos de los aparatos de transformación de energía eléc-
trica en los cuales pueden ser utilizados como electrólitos
sólidos, se describen en las siguientes patentes de los Esta-
15 dos Unidos: 3.404.032; 3.404.036, 3.413.150, 3.446.677,
3.458.356, 3.468.709, 3.468.719, 3.475.220, 3.475.223, 3.475.225
3.535.163, 3.719.531, y 3.811.943.

Los óxidos bi- y multi-metálicos que presentan la red
cristalina de tipo alúmina Beta permiten obtener separadores
20 y/o electrólitos sólidos particularmente eficaces, destinados
a ser empleados en aparatos de transformación de la energía.
Durante el funcionamiento de estos aparatos de transformación
de la energía, los cationes tales como el sodio en el óxido po-
licristalino bi- o multi-metálico, o algún otro catión que ha
25 sido sustituido al sodio parcial o totalmente, migra con rela-
ción a la red cristalina, como resultado de los efectos produ-
cidos por un campo eléctrico. Por tanto, los electrólitos ce-
rámicos sólidos, para los cuales el método de sinterización
del invento es particularmente adecuado, aseguran una comunica-
30 ción catiónica selectiva entre las zonas de reacción anódica

1 y catódica de los aparatos de transformación de la energía, y
son esencialmente impermeables a los reactivos fluidos utiliza
dos en el aparato cuando los reactivos están en el estado ele
mental, compuesto, o aniónico. Entre los aparatos de conversión
5 de la energía, en los cuales son útiles los óxidos sinteriza
dos policristalinos bi- o multi-metálicos, en forma de tubos,
envolturas, etc., pueden mencionarse los siguientes: (1) bate
rías primarias que utilizan oxidantes reactivos electroquími
camente y reductores en contacto con y en los lados opuestos
10 del electrólito sólido; (2) baterías secundarias que utilizan
agentes oxidantes y reductores reactivos, reversibles electro
químicamente, en estado fundido, en contacto con y en los la
dos opuestos del electrólito sólido; (3) generadores termo
eléctricos; en los cuales se mantiene una diferencial de tem
15 peratura y presión entre las zonas de reacción anódica y cató
dica y/o entre ánodo y cátodo, y en los cuales un metal alca
lino fundido se transforma en una forma iónica, se hace pasar
a través de la pared policristalina o de la membrana inorgáni
ca y se transforma de nuevo en su forma elemental; y (4) pilas
20 de combustible regeneradas térmicamente.

Los cuerpos de cerámica conformados que se utilizan
como electrólitos sólidos en estos aparatos de transformación
de la energía, deben tener una composición uniforme y una cali
dad elevada, es decir buenas características eléctricas. En nu
25 merosas aplicaciones, particularmente cuando se emplean tubos
o barras, es también extremadamente importante que los cuerpos
no estén deformados ni encorvados. En la técnica anterior se
enseñan numerosos métodos para sinterizar materiales policris
talinos, pero en numerosos casos los cuerpos sinterizados con
30 formados están deformados o encorvados en un grado más o menos

1 importante. Una explicación de esta deformación o de este en
corvamiento del elemento conformado está basada en los gradien
tes de temperatura que existen en el sentido longitudinal y
en el sentido de la anchura de estos elementos; dando lugar a
5 variaciones en la velocidad de sinterización, lo que a su vez
produce las deformaciones y los encorvamientos.

En numerosos otros casos, la composición del cuerpo
que se sinteriza varía o se aleja de la deseada en gran medida
debido a la pérdida de componentes volátiles, de tal manera
10 que se merman sus propiedades, características eléctricas in
clusive. En razón de este problema de la pérdida de los elemen
tos constitutivos volátiles, tales como el óxido de sodio o
sosa de las composiciones, tales como alúmina tipo Beta, ha
sido necesario en el pasado, para sinterizar cuerpos de cerá
15 mica conformados, destinados a ser empleados en aparatos de
conversión de la energía eléctrica, sinterizar el cuerpo no co
cido mientras está empotrado o envuelto en polvo de alúmina
Beta. Por ejemplo, una práctica corriente consistía en sinte
rizar los cuerpos de cerámica conformados y no cocidos en un
20 crisol tal como un crisol de platino-rodio donde está envuelto
en un polvo grueso de alúmina Beta, constituido por ejemplo
por partículas de un micrón de diámetro. Aunque este método es
eficaz para mantener el contenido de sosa de la cerámica de
alúmina Beta, es particularmente molesto porque resulta difí
25 cil separar el cuerpo de cerámica sinterizado conformado del
recubrimiento de alúmina Beta sinterizado. Naturalmente, esta
operación exige tiempo y no permite que el método sea utiliza
ble en ningún tipo de preparación comercial del elemento de
cerámica. Otro posible inconveniente del procedimiento se des
30 cribirá más adelante.

1 Una variante a la sinterización de un cuerpo mientras
está envuelto en un polvo de la misma composición o de una com
posición similar, consiste en encapsular o envolver el cuerpo
no cocido que ha de ser sinterizado, en un recipiente hecho
5 con un metal noble que conserva su forma a la temperatura de
sinterización del cuerpo. Los metales nobles que pueden ser
utilizados como tubo o envoltura de sinterización en este pro
cedimiento, incluyen el platino, el rodio, aleaciones de dos
o más metales nobles y aleaciones de metales nobles con meta
10 les no nobles. Este proceso de encapsulación en metales nobles
da lugar a cuerpos conformados que están exentos de deforma
ción y encorvamiento. En cierto grado, resuelve también el
problema de óxidos metálicos volátiles, tales como óxido de
sodio que se produce a partir del material durante su sinteri
15 zación. Sin embargo, con este procedimiento sigue produciéndose
se alguna pérdida de óxidos metálicos.

BREVE DESCRIPCION DEL INVENTO

El procedimiento según el invento es una mejora respec
to al procedimiento de recubrimiento con polvo y respecto al
20 procedimiento de encapsulación en metal noble. De manera resu
mida, el procedimiento consiste en encapsular o incluir el ma
terial que ha de ser sinterizado y en calentarlo a la tempera
tura de sinterización en una cámara que tiene una superficie
intermedia, o porción de pared interna, hecha de una composi
25 ción de cerámica sinterizada del mismo tipo, aunque no neces
ariamente de la misma composición que el material que ha de ser
sinterizado. Esta parte de la cámara es cubierta o revestida
con una porción de pared interna hecha de material cerámico
sinterizado sustancialmente impermeable y esencialmente no reac
30 tivo con la cerámica que se sinteriza.

1 El procedimiento, que da lugar a la formación de un
cuerpo relativamente exento de deformaciones y encorvamiento,
presenta esencialmente ninguna pérdida de elementos volátiles,
y este procedimiento se entenderá más claramente leyendo la
5 siguiente descripción del invento tomada conjuntamente con los
dibujos que la acompañan, en los cuales:

la figura 1 representa un modo de realización de la
cámara de sinterización útil para el proceso según el invento;

10 la figura 2 es una sección transversal de la cámara
tubular de la figura 1, tomada a lo largo de la línea 2-2 de
la figura 1 ; y

la figura 3 es una vista esquemática de un segundo ti
po de cámara de encapsulación que se utiliza en el procedi
miento según el invento.

15 DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

El invento se refiere a un método para sinterizar cuer
pos de cerámica no cocidos, constituidos por óxidos policris
talinos bi- o multi-metálicos del tipo mencionado más arriba.
El método consiste en: (A) encapsular el cuerpo que ha de ser
20 sinterizado en una cámara que tiene unas porciones de pared in
terna y externa, estando la porción de pared interna (i) situa
da en un punto adyacente a dicho cuerpo que ha de ser sinteri
zado, y (ii) constituida por una composición policristalina de
óxidos bi- o multi-metálicos del mismo tipo que la de dicho
25 cuerpo que ha de ser sinterizado, de tal manera que durante el
calentamiento que se efectúa en la operación de sinterización,
los elementos constitutivos volátiles de los óxidos metálicos
de la composición creen una atmósfera que rodea el cuerpo que
ha de ser sinterizado, y estando la porción de pared externa
30 (i) situada en un punto adyacente a dicha porción interna,

1 unida integralmente a la misma, incluyendola, y (ii) constitui
da por una cerámica sinterizada sustancialmente impermeable
que es esencialmente no reactiva con dichos óxidos policrista
linos bi- o multi-metálicos; y (B) en calentar la cámara con
5 el cuerpo encapsulado en ella hasta una temperatura y durante
un tiempo necesario para efectuar la sinterización del cuerpo
con la densidad deseada.

En los modos de realización particularmente preferidos
del procedimiento, tanto el cuerpo que ha de ser sinterizado
10 como la porción de pared interna de la cámara están constitui
dos por una composición elegida entre la alúmina tipo Beta y
la alúmina tipo Beta modificada, y se prefieren la alúmina
tipo β'' y la alúmina tipo β'' modificada. En estos modos de rea
lización preferidos, la porción de pared externa que está uni
15 da integralmente a la porción de pared interna está constitui
da preferentemente por alúmina tipo alfa. Cuando se sinteriza
con una densidad elevada, la alúmina tipo alfa es sustancial
mente impermeable y esencialmente no reactiva con la alúmina
tipo beta después de un cierto grado de reacción inicial. Esta
20 última circunstancia es contraria a las ideas que tenían al
respecto los expertos en tratamiento de alúmina tipo β'' . Su
creencia estaba basada en la propensión de la alúmina tipo al
fa a reaccionar y a presentar una transformación destructiva
al ser sometida a vapores de óxido de sodio. Sin embargo, se
25 ha comprobado que el fenómeno de transporte del sodio que se
produce a través de la superficie de separación de un compues
to sinterizado de alúmina α - β'' , es extremadamente diferente de
las observaciones anteriores respecto a α - Al_2O_3 sumergido en
vapor de NaAlO_2 ó de Na_2O . De hecho, se ha observado que la
30 reacción a través de la superficie de separación α - β'' disminuye

1 rápidamente hasta el punto de que no puede observarse ninguna
progresión. Claramente, la pérdida de óxido de sodio o sosa a
partir de la porción de pared interna de la alúmina tipo beta
puede ser impedida si el revestimiento de alúmina tipo alfa
5 permanece no reactivo y estructuralmente sano.

Se observará que utilizando como pared interna de la
cámara de sinterización un material sinterizado policristalino
de la misma composición que el material que se sinteriza, se
creará una sobrepresión de óxidos metálicos volátiles, por ejem
10 plo óxido de sodio, a partir del material policristalino en
el interior de la cámara y alrededor del material. Esta sobre
presión elimina eficazmente la pérdida de dicho material volá
til a partir del cuerpo cuya sinterización se está efectuando.

En el proceso de encapsulación con metal noble descri
15 to más arriba, los óxidos metálicos volátiles, tales como el
óxido de sodio, se crea una atmósfera en el interior de la cá
mara mediante vaporización del óxido procedente del material.
Aunque en este procedimiento la cámara está cerrada de tal ma
nera que el óxido no puede escaparse, se produce sin embargo,
20 alguna pérdida del óxido metálico a partir del cuerpo sinteri
zado final.

Existen algunas similitudes entre el proceso según el
invento y el proceso de recubrimiento con polvo que se descri
be más arriba. Naturalmente, el procedimiento según el invento
25 soluciona, de manera clara, los inconvenientes del procedimien
to de recubrimiento con polvo que se describe más arriba. Sin
embargo, este procedimiento presenta otra ventaja respecto al
procedimiento de recubrimiento con polvo, porque en razón de
la superficie mucho más pequeña del tubo de encapsulación en
30 comparación con la superficie del polvo de recubrimiento, la

1 composición del cuerpo encapsulado no es afectada durante la
sinterización. La elevada concentración del polvo de recubri-
miento alrededor del material, puede tener un efecto sobre la
composición del cuerpo en este procedimiento.

5 Un modo de realización de una cámara útil para el pro-
ceso según el invento, que se ilustra en la figura 1 en vista
en sección longitudinal y en sección transversal en la figura
2, puede prepararse recubriendo un tubo de óxido policristali-
no bi- o multi-metálico sinterizado 2, por ejemplo un tubo de
10 alúmina tipo β ", con una porción de pared externa constituida
por un tubo sinterizado de cerámica sustancialmente impermea-
ble, esencialmente no reactiva con el tubo 2, por ejemplo he-
cha de alúmina tipo alfa. En el modo de realización que se
ilustra, se representa una capa 6 de un cemento de cerámica de
15 la misma composición que la porción de pared externa 4. De es-
te modo, la cámara puede prepararse aplicando un cemento de
cerámica 6 entre los tubos 2 y 4 y, a continuación, calentando
para sinterizar la capa de cemento 6 y unir integralmente los
dos tubos. Se observará que pueden utilizarse otros medios pa-
20 ra preparar una cámara de este tipo con unas porciones de pa-
red interna y externa. Por ejemplo, una composición de cerámi-
ca no sinterizada adecuada para la porción de pared externa,
podría simplemente aplicarse al tubo 2 y sinterizarse en él.

Como se observará en las figuras 1 y 2, la cámara que
25 se representa en éstas es de forma tubular y está provista de
una tapa de cerámica 8 que puede hacerse con el mismo material
de cerámica que la porción de pared externa de la cámara de
sinterización. Para llevar a la práctica el proceso según el
invento, el cuerpo conformado que ha de ser sinterizado, por
30 ejemplo, un tubo o una barra, se sitúa en el espacio interior
10 de la cámara tubular y se aplica la tapa 8 a la cámara tubu

1 lar para encapsular completamente el cuerpo no cocido. La cámara
ra tubular que se representa en la figura 1 se coloca, a con
tinuación en un horno y se calienta a una temperatura y duran
te el tiempo necesario para conseguir la densidad deseada del
5 producto sinterizado. Después de la sinterización se retira la
tapa 8 y se extrae el cuerpo sinterizado. La cámara de sinteri
zación puede a continuación ser cargada de nuevo y empleada de
nuevo.

En la figura 3 se representa un segundo modo de reali
10 zación de una cámara utilizable para llevar a la práctica el
proceso según el invento. La figura 3 es un diagrama esquemá
tico en sección longitudinal de una mufla tubular de horno que
se indica de manera general por 12 y que está rodeada por la
bobina 14. En este modo de realización, las paredes de la mu
15 fla del horno sirven como paredes de la cámara de reacción o
de sinterización. La porción de pared interna 16, que es adya
cente al cuerpo policristalino que ha de ser sinterizado, es
tá hecha con el mismo tipo de material policristalino que el
cuerpo que se somete a la operación de sinterización. La por
20 ción de pared externa 18 cubre la porción de pared interna 16
y está unida integralmente con ella, siendo sustancialmente im
permeable y esencialmente no reactiva con la porción de pared
interna 16.

El dispositivo que se representa en la figura 3 está
25 adaptado de tal manera, que unos cuerpos conformados 20, tales
como tubos o barras, puedan atravesarlo de manera continua.
Con el objeto de encapsular completamente el cuerpo 20 en el
espacio 10, pueden utilizarse en el interior de las paredes de
dicha mufla 12 del horno, unos cuerpos de cerámica 22, los
30 cuales están adaptados para desplazarse a través de la mufla 12

1 mientras aseguran el cierre del espacio 10. Estos cuerpos de
cerámica 22, como la tapa 8 mencionada más arriba son igualmen
te sustancialmente impermeables y no reactivos.

5 Se observará que los modos de realización ilustrados
son simples ejemplos de algunas de las cámaras que entran en
el alcance del invento definido aquí. Los peritos en la mate
ria podrán idear un cierto número de modificaciones. Por ejem
plo, la configuración de toda la cámara o del espacio interno
10 puede ser prevista para adaptarla a varios cuerpos confor
mados 22.

El invento descrito más arriba podrá entenderse más
claramente leyendo los ejemplos que siguen, los cuales se dan
a título meramente ilustrativo y sin carácter limitativo.

EJEMPLO I

15 Preparación de la Cámara de Sinterización.- La preparación
de este conjunto de encapsulación de tipo compuesto, consiste
en formar y sinterizar un elemento interno, hecho de alúmina
tipo β " después de lo cual se recubre el elemento y se efectúa
una segunda operación de sinterización necesaria para aumentar
20 la densidad del material de recubrimiento.

La porción de pared interna hecha de aluminio tipo β "
se prepara, generalmente, de acuerdo con el procedimiento des
crito detalladamente en lo que sigue para preparar el material
o el cuerpo que ha de ser sinterizado, de acuerdo con este pro
cedimiento. El tubo con porción de pared interna de alúmina
25 tipo β ", tiene una composición final de 9,25% de óxido de so
dio, 0,25% de óxido de litio, y 90,5% de óxido de aluminio. Es
te tubo de porción de pared interna de alúmina β ", que tiene
un diámetro de 15-18 mm, se sitúa en un tubo de gran diámetro
30 hecho de alúmina tipo alfa densa y se une a este último tubo

1 utilizando un cemento de alúmina tipo alfa que se mezcla con
agua hasta obtener una consistencia permitiendo su utilización.
Se secó el conjunto compuesto a 120°C durante una noche. Una
tapa de extremidad hecha de alúmina tipo alfa y adaptada con
5 precisión (constituida en realidad por una sección cortada en
un tubo de extremidad cerrada de mayor diámetro) se utilizó
para cerrar herméticamente el conjunto compuesto con extremidad
abierta, y a continuación se sinterizó el cemento hasta la den
sidad deseada en una atmósfera de aire calentando toda la masa
10 a 1550°C durante 30 minutos. Después de esta operación, el tu
bo compuesto, dotado de la densidad adecuada, quedó preparado
para ser empleado en una cámara de encapsulación utilizada pa
ra la sinterización de material no cocido a base de alúmina ti
po β ".

15 Preparación del Material Conformado no Cocido.- Una cierta can
tidad de carbonato de sodio y de nitrato de litio de calidad
de agente reactivo se secaron a 280°C y 120°C, respectivamente,
y se enfriaron y conservaron en deshidratantes. La alúmina ti
po "C" extremadamente pura, que constituye el otro componente
20 de la composición de cerámica, se utiliza tal como se recibe y
se almacena en bolsas de plástico. Para producir 100 partes en
peso del producto cerámico reactivo final, se pesaron en el ai
re 14,88 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3), 3,22 g de nitrato
de litio (LiNO_3) y 90,60 g de óxido de aluminio (Al_2O_3), y se
25 mezclaron en estado seco utilizando un agitador de pintura, en
botellas de polietileno conteniendo bolas de Lucalox. La compo
sición cerámica obtenida después de la reacción a partir de es
tos elementos reactivos incluye 8,70% en peso de óxido de sodio
(Na_2O), 0,70% en peso de óxido de litio (Li_2O) y 90,60% en peso
30 de óxido de aluminio.

1 A continuación, la mezcla de reactivos se laminó en
una hoja de aluminio y se retiraron las bolas. La composición
se situó en un recipiente recubierto de platino, y se efectuó
la reacción a 1260°C durante 2 horas, después de lo cual se
5 enfrió la composición en el aire. El polvo obtenido después
de esta reacción se laminó de nuevo para eliminar los grumos,
se introdujo de nuevo en el recipiente de mezclado conjuntamen
te con las bolas de Lucalox y se sometió de nuevo a la acción
del mezclador de pintura. Después de esta última operación de
10 mezclado, se laminó de nuevo la composición para eliminar to
das las bolas de Lucalox.

Los 100 gramos de producto final obtenido después de
la reacción se disolvieron en 612 ml de acetona y se añadieron
50 gramos de polivinil-butiral en acetona durante la agitación.
15 La solución de polivinil-butiral se preparó disolviendo 10 g
de polivinilbutiral en 100 ml de acetona y mezclando cuidada
samente. La adición de la solución de polivinilbutiral-acetona
a la solución de polvo sometida a la reacción, da lugar a la
formación de una capa amarilla que se rasca, así como a la
20 formación de un polvo de cera blanca que se utiliza. El polvo
de cera se lamina de nuevo y se almacena en botellas de plás
tico.

El polvo se vierte en un molde que contiene un núcleo
de acero. El molde está previsto para realizar tubos con extre
25 midad cerrada, siendo la extremidad inferior del núcleo tal
que esté situado a una cierta distancia del fondo del molde.
Se tomarán precauciones para asegurarse que el núcleo está en
el centro del molde. Después de verter el polvo en el molde,
los tubos se someten a una presión de 4.200 Kg/cm² (60.000 li
30 bras/pulgada²) y se examinan con rayos X para asegurarse de la

1 uniformidad del espesor de su pared antes de desechar la sec
ción superior no uniforme del tubo.

A continuación, el tubo se precalienta durante una no
che para quemar el aglomerante orgánico (polivinilbutiral). A
5 continuación se enfrían los tubos, se mide la densidad en esta
do no cocido, y a continuación se almacenan en deshidratantes
en la espera de la operación de sinterización final.

Un cierto número de muestras de estos tubos de alúmina
tipo β " se sinterizaron cada uno utilizando una sola cámara
10 de encapsulación preparada de la manera indicada más arriba,
estando la extremidad abierta del material no cocido orientada
hacia la boca de la cámara. Todas las muestras se calentaron
durante 20 minutos a 1585°C. La cámara de encapsulación estaba
dispuesta horizontalmente en el horno. Como se observará en
15 la tabla que sigue, que representa las densidades de los mate
riales sinterizados y las velocidades de fuga del helio, los
tubos calentados más tiempo tienden a tener una densidad infe
rior. Sin embargo, se efectuaron medidas de densidad en seccio
nes del tubo retiradas antes del tratamiento térmico completo.
20 Igualmente, estas secciones estaban más próximas a la extreni
dad abierta del tubo no cocido, comprimido, y por tanto la va
riación de la densidad del tubo tratado térmicamente puede in
dicar: (1) una pérdida de sosa y una sinterización incompleta,
(2) una densidad después del tratamiento térmico que refleja
25 las variaciones de la densidad en estado no cocido en el senti
do de la longitud del tubo, o (3) variaciones de temperatura
en el sentido de la longitud del tubo. Ya que no parece que
existe ninguna correlación clara entre el grado de densifica
ción y la estanqueidad de un cierto número de tubos, parece que
30 la pérdida de sosa no constituye un problema,

	Número de la hornada	Densidad (%)	Velocidad de fuga (Helio)
1	1	98,7	1×10^{-10} atm - cc/seg
	2	98,5; 98,5	$1,2 \times 10^{-10}$
5	3	98,1; 98,0	$1,6 \times 10^{-10}$
	4	98,6; 98,4	$1,2 \times 10^{-10}$
	5	96,9; 96,1	$1,1 \times 10^{-10}$
	6	96,6; 97,4	$1,5 \times 10^{-10}$
	7	94,4; 95,3; 95,6	$1,6 \times 10^{-10}$
10	8	96,2; 97,2; 97,3	

EJEMPLO II

Se trataron térmicamente un segundo grupo de tubos de alúmina tipo β " no cocidos en una cámara de encapsulación del tipo utilizado en el ejemplo I de la misma manera que en el Ejemplo I, salvo que se cambió el tiempo de permanencia a la temperatura de sinterización. Las características de estos tubos se indican a continuación:

	Número de la hornada	Tiempo	Densidad
20	1	30 min.	95,7; 96,8
	2	22 "	95,4; 96,6
	3	30 "	95,9; 97,6

EJEMPLO III

Cuatro tubos de alúmina tipo β " teniendo la misma composición que los del Ejemplo I se trataron térmicamente en una cámara de encapsulación idéntica a la del Ejemplo I, salvo que se hizo girar la cámara 90° en el horno hasta la posición vertical, y se cambiaron los tiempos de permanencia a la temperatura de sinterización. Las características correspondiente a estos tubos, se indican en lo que sigue:

	<u>Número de la hornada</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Densidad</u>
1	1	30 min.	96,6; 97,4
	2	30 "	96,8; 97,8
5	3	30 "	95,8; 98,8; 96,7; 97,0; 96,8; 96,3; 95,3
	4	32 "	94,5; 96,3; 97,4; 96,9; 97,2; 96,8; 95,3

EJEMPLO IV

Tres tubos de alúmina tipo β " de la misma composición que los del Ejemplo I, se sinterizaron como en el Ejemplo III salvo que la extremidad abierta del material no cocido estaba situada en la extremidad abierta de la cámara de encapsulación. Las características de estos tubos son las siguientes:

	<u>Número de la hornada</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Densidad</u>
15	1	35 min.	95,8; 98,8; 96,7; 97,0; 96,8; 96,3; 95,3
	2	30 "	95,3; 96,0; 96,5; 96,5; 96,6; 96,7; 96,0
	3	30 "	95,5; 97,2; 97,4; 97,5; 97,4; 97,2; 96,2

EJEMPLO V

Unos tubos preparados como en el Ejemplo I se sinterizaron haciéndolos pasar a través de una mufla de horno, cuya porción de pared interna estaba hecha de alúmina tipo beta idéntica a la que se utilizó para la porción de pared interna del Ejemplo I. La mufla utilizada es tubular y la encapsulación de los tubos de alúmina tipo β " se completa por medio de discos de alúmina tipo alfa que se adaptan de modo que se desplacen en tándem a través de dicha mufla.

En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes

REIVINDICACIONES

- 1 1. Procedimiento para sinterizar un cuerpo de cerá
mica no cocido, constituido por óxidos policristalinos bi- o
multi-metálicos, que consiste en:
- 5 (A) encapsular dicho cuerpo en una cámara que tiene unas por
ciones de pared interna y externa, estando dicha porción
de pared interna
- (i) situada en un punto adyacente a dicho cuerpo que se
sinteriza y
- (ii) constituida por una composición policristalina de
10 óxidos bi- o multi-metálicos del mismo tiempo que la
de dicho cuerpo que ha de ser sinterizado, de modo que
durante el calentamiento efectuado en el proceso de
sinterización los elementos constitutivos volátiles
de los óxidos metálicos de dicha composición formen
15 una atmósfera de dichos elementos constitutivos que
rodean dicho cuerpo que ha de ser sinterizado, y
estando dicha porción de pared externa
- (i) situada en un punto adyacente a dicha porción interna,
unida integralmente con ella y cubriéndola, y
- 20 (ii) constituida por una cerámica sinterizada sustancial
mente impermeable que es esencialmente no reactiva con
dichos óxidos policristalinos bi- o multi-metálicos; y
- (B) calentar dicha cámara que contiene dicho cuerpo encapsula
do en ella a una temperatura y durante el tiempo necesarios
25 para sinterizar dicho cuerpo con la densidad deseada.

 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte
rizado porque dicho cuerpo que se sinteriza y dicha porción de
pared interna de dicha cámara están hechos con una composición
elegida entre alúmina tipo beta y alúmina tipo beta modificada.

- 30 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracte

1 rizado porque dicha porción de pared externa de dicha cámara
está constituida por alúmina tipo alfa.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
2 rizado porque dicho cuerpo que se sinteriza y dicha porción
5 de pared interna de dicha cámara están constituidos con una
composición elegida entre alúmina tipo β " y alúmina tipo β "
modificada.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracte-
3 rizado porque dicha porción de pared externa de dicha cámara
10 está constituida por alúmina alfa.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
4 rizado porque dicha cámara ha sido formado recubriendo una
porción de pared interna policristalina sinterizada de óxidos
bi- o multi-metálicos con dicha porción de pared externa median-
15 te la unión de dicha porción de pared interna sinterizada con
una sección de cuerpo de cerámica sinterizada e impermeable de
dicha porción de pared externa, utilizando un cemento de cerá-
mica que tiene la misma composición química que dicha sección
de cuerpo de cerámica y calentando el compuesto para sinteri-
20 zar dicho cemento, de modo que dicha porción de pared externa,
que consiste en dicha sección de cuerpo de cerámica y dicho
cemento sinterizado, se una integralmente a dicha porción de
pared interna.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracte-
25 rizado porque dicha sección de cuerpo de cerámica de dicha
porción de pared externa y dicho cemento de cerámica sinteri-
zada de dicha porción de pared externa están hechos de alúmina
tipo alfa.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
30 rizado porque dicha cámara es un tubo, cuya extremidad abier

1 ta está cerrada con una cerámica sinterizada esencialmente im-
permeable que tiene la misma composición que dicha porción de
pared externa.

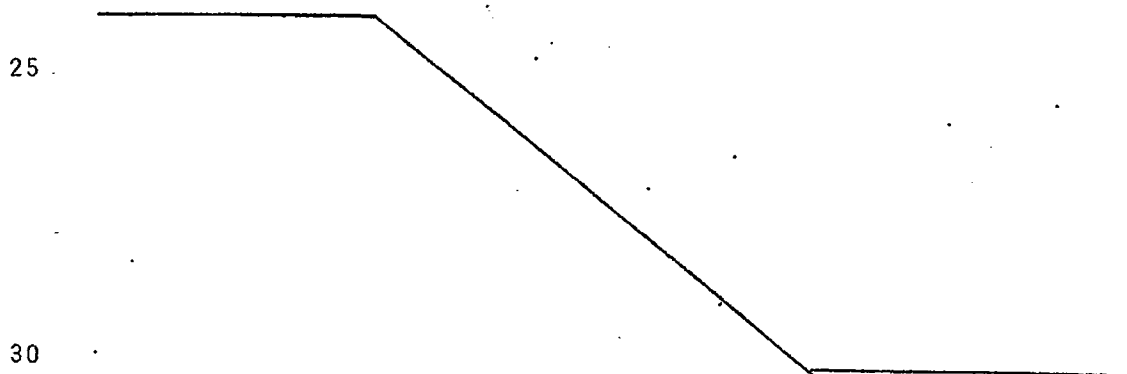
5 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
terizado porque dicha cámara está constituida por una mufla
de horno a través de la cual se desplaza continuamente dicho
cuerpo de cerámica que ha de ser sinterizado.

10 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracte-
terizado porque dicha cámara está constituida por las paredes
longitudinales de dicha mufla del horno y la encapsulación de
dicho cuerpo se completa por medio de cuerpos de cerámica sus-
tancialmente impermeables que tienen la misma composición que
dicha porción de pared externa, y que están adaptados para des-
plazarse a través de dicha mufla del horno con dicho cuerpo de
15 cerámica no cocido mantenido entre ellos.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
terizado porque dicho cuerpo de cerámica no cocida es tubular.

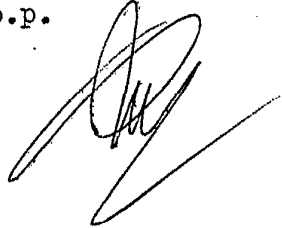
20 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
terizado porque dicho cuerpo de cerámica no cocida tiene la
forma de barra.

13. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: PROCEDI-
MIENTO PARA SINTERIZAR UN CUERPO DE CERAMICA NO COCIDO.



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintitres pági-
nas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5 Madrid, 18 Febrero 1.977
 BERNARDO UNGRIA
 P.P.



10

15

20

25

30

FIG.1

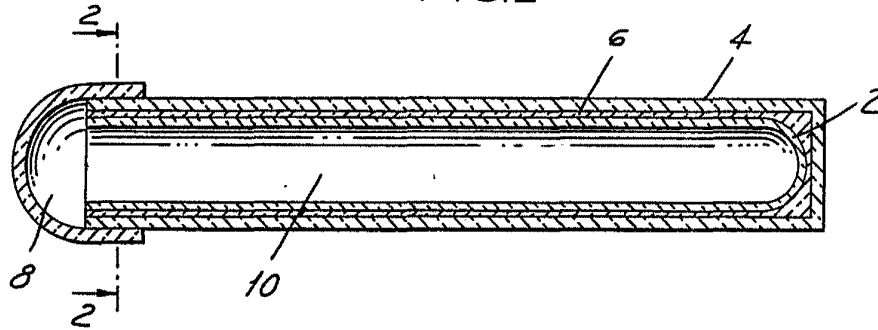


FIG.2

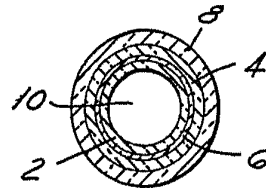
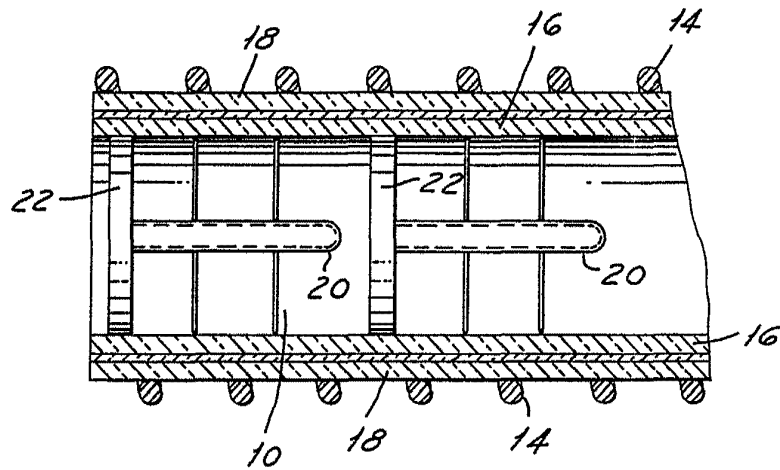


FIG.3



ESCALA VARIABLE
Madrid, 18 Febrero 1.977
BERNARDO UNGRIA
P.P.