



19	ES	11	NUMERO	459159	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	26 MAR 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		691.817	1 de junio de 1976		NORTEAMERICA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09K		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN GRANO ABRASIVO FUSIONADO.

71	SOLICITANTE (S)
	THE CARBORUNDUM COMPANY.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	1625 Buffalo Avenue, Niagara Falls, New York, EE.UU. de A.

72	INVENTOR (ES)
	Thomas Bruce Walker, Robert John Seider, Paul Cichy.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

La industria de los abrasivos está buscando constantemente nuevos y mejorados granos abrasivos para utilizarse en productos abrasivos revestidos y aglomerados. Por consiguiente, un objeto de esta invención es proporcionar un grano abrasivo para tales empleos, que tiene unas características mejoradas de rendimiento. Otro objeto de la invención es evitar el empleo de zirconia, sobre la cual existe abundante literatura y patentes que establecen la utilidad de grano fusionado de alúmina-zirconia, como un abrasivo total para utilizarse tanto en productos revestidos como aglomerados, estando sujeto el óxido de zirconio a variaciones de precios y otros problemas.

En consecuencia, la presente invención proporciona un grano abrasivo fusionado que consiste esencialmente en óxido de titanio conteniendo de 0,42 a 0,84 % aproximadamente de titanio, en peso del grano abrasivo, estando presente el titanio como óxido de titanio reducido que tiene un estado de oxidación medio inferior al de Ti_2O_3 ; de 0,05 a 0,3 % en peso aproximadamente de carbono; de 0,02 a 0,1 % en peso aproximadamente de Na_2O ; de 0 a 0,1 % en peso aproximadamente de óxido de calcio y óxido de silicio en total; y alúmina; teniendo el abrasivo una ganancia tras la ignición en aire, a $1300^{\circ}C$, cuando es de un tamaño de 147 micras aproximadamente y más fino, de 0,4 a 0,7 % en peso aproximadamente antes de la tostación. Dicho grano, útil por ejemplo en abrasivos revestidos con o sin una capa de base de grano abrasivo de composición diversa, y en abrasivos aglomerados con aglomerantes cerámicos vitrificados o aglomerantes de resinas fenólicas, se puede producir a partir de titania de alta pureza, alúmina conteniendo sosa como única impureza de óxido presente en una cantidad superior a 0,1 % en peso, y carbono.

Esta invención se relaciona con un grano abrasivo de óxido de aluminio fusionado que contiene óxido de titanio reducido. Por el término "óxido de titanio reducido", se quiere dar a entender que el óxido de titanio está presente en un estado de oxidación medio inferior al de Ti_2O_3 , en contraste con el estado de oxidación usual del titanio en el dióxido de titanio, TiO_2 . Este óxido de titanio deberá estar presente en una cantidad tal que exista de 0,42 a 0,84 % en peso aproximadamente de titanio, con respecto al grano abrasivo. Puesto que el titanio se determina normalmente de forma analítica como TiO_2 , esto significa que la concentración aparente de TiO_2 deberá ser de 0,7 a 1,4 % en peso aproximadamente. Esta relación se obtiene debido a que el TiO_2 constituye aproximadamente el 60% en peso de titanio.

El segundo aditivo intencional del grano abrasivo de la presente invención es el carbono. Este deberá estar presente en una cantidad de 0,05 a 0,3 % en peso aproximadamente del grano abrasivo. El carbono se añade precisamente como parte de la carga del horno en la fusión del grano abrasivo de la presente invención y, según el proceso preferido para producir el grano abrasivo fusionado de esta invención, también se introduce en la mezcla de reacción procedente de los electrodos de carbono que se utilizan en el horno eléctrico. La cantidad de carbono añadido depende de la cantidad de titania y Na_2O presente en la mezcla de reacción, debiéndose añadir suficiente carbono por lo menos para reducir el titanio por debajo de su estado de oxidación en Ti_2O_3 y para reducir al Na_2O a sodio metálico. El sodio metálico se volatiliza entonces de la mezcla de reacción, volviéndose a convertir a Na_2O cuando abandona la atmósfera reductora adyacente a la zona de reacción del

horno. Como subproducto se desprende también monóxido de carbono, CO.

El óxido de sodio está presente como una impureza de la alúmina y deberá controlarse para que esté presente en una cantidad inferior al 0,1 % en peso aproximadamente de Na₂O. Resulta antieconómico separar las últimas trazas de Na₂O, y, consecuentemente, una concentración mínima de 0,02 % en peso de Na₂O es económicamente factible. La gama de Na₂O presente en el grano abrasivo fusionado según la presente invención deberá oscilar por consiguiente entre 0,02 y 0,1 % en peso aproximadamente.

Los óxidos de calcio y silicio están presentes frecuentemente en la alúmina en un grado menor. Su presencia no es perjudicial en el caso de que estén presentes a un nivel inferior al 0,1 % en peso aproximadamente.

Naturalmente, el resto del material es alúmina.

Una característica importante de la presente invención es la cantidad de ganancia tras la ignición. La ganancia tras la ignición es una medida del estado de oxidación del óxido de titanio y de la cantidad de carbono presente. Si bien podrían utilizarse diversas condiciones para determinar la ganancia tras la ignición, una norma que ha sido utilizada en la determinación del estado de oxidación adecuado del grano para la presente invención, es la ganancia tras la ignición en aire a 1.300°C, cuando el abrasivo ha sido triturado y clasificado a un tamaño de 147 micras aproximadamente (malla 100) y más fino, y calentado durante 2 horas. Este ensayo se efectúa antes de la tostación del grano. La ganancia deseada tras la ignición es de 0,4 a 0,7 % en peso aproximadamente, bajo estas condiciones.

Dentro de los límites amplios anteriores, es preferible que el grano abrasivo fusionado según la invención consista esencialmente en óxido de titanio conteniendo 0,72 % en peso aproximadamente de titanio con respecto al grano abrasivo, estando presente el titanio en un estado de oxidación inferior al de Ti_2O_3 (lo cual sería equivalente a 1,2 % de TiO_2 , en el caso de que estuviera oxidado a TiO_2); 0,2 % en peso aproximadamente de carbono; 0,05 % en peso aproximadamente de Na_2O ; y 98,5 % en peso aproximadamente de Al_2O_3 ; teniendo el abrasivo una ganancia tras la ignición, bajo las condiciones anteriormente indicadas, de 0,5 % en peso aproximadamente.

El grano abrasivo según la presente invención es de utilidad en productos abrasivos revestidos tales como correas y discos, así como en productos abrasivos aglomerados tales como muelas de amolado. En el caso de un producto abrasivo revestido, el primer componente del producto es un soporte flexible, tal como papel o tela. El producto abrasivo revestido comprende también granos abrasivos constituidos por óxido de titanio reducido según la presente invención y por un adhesivo que aglomera al grano abrasivo al soporte flexible. El adhesivo es convencional y comprende normalmente una capa de trabajo de un material convencional tal como una resina fenólica conteniendo una carga de carbonato de calcio, que sirve para revestir al soporte flexible antes de la aplicación del grano abrasivo; y una capa de apresto de material convencional tal como resina fenólica conteniendo una carga reactiva, que sirve para cubrir la capa de trabajo y al grano abrasivo y para unir más firmemente el grano abrasivo al soporte flexible. El grano abrasivo utilizado en dicho producto abrasivo reduci-

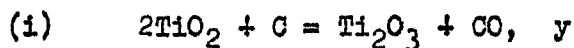
do puede ser totalmente el grano abrasivo comprendiendo óxido de titanio según la invención o puede comprender, además, una capa base de grano abrasivo, la cual se aplica al soporte flexible sobre el cual existe una capa adhesiva de trabajo, antes de la aplicación del grano abrasivo de la presente invención. El empleo de una capa base de grano abrasivo es convencional per se, y proporciona un sustrato sobre el cual pueden montarse los granos abrasivos de esta invención.

Los abrasivos aglomerados según la invención comprenden grano abrasivo constituido por óxido de titanio reducido, así como una matriz aglomerante de un material convencional, tal como resina fenólica o aglomerante cerámico vitrificado.

El proceso preferido para producir el grano abrasivo fusionado según la invención, comprende las etapas de cargar un horno eléctrico; someter la mezcla de ingredientes, dentro del horno eléctrico, al calor de un arco eléctrico, para fundir la mezcla; solidificar la mezcla fundida; triturar la mezcla solidificada; y tostar el grano triturado. La mezcla que se ha de cargar al horno eléctrico comprende preferiblemente de 0,7 a 1,7 partes en peso aproximadamente de titania de alta pureza, tal como titania de "calidad electrónica". Es preferible que la titania contenga al menos 99 % de TiO_2 , para evitar la introducción de impurezas indeseadas en el grano abrasivo. Una segunda materia prima añadida al horno es con preferencia de 98,6 a 99,3 partes en peso aproximadamente de alúmina conteniendo Na_2O como la única impureza de óxido presente en una cantidad significativa (es decir, superior al 0,1 % en peso aproximadamente), por ejemplo alúmina tabular que tiene un contenido máximo en Na_2O de 0,15 %. El contenido en Na_2O de la materia prima de alúmina deberá ser tan bajo

como sea posible, ya que el Na_2O en exceso debe reducirse por reacción con carbono para dejar menos de 0,1 % en peso aproximadamente de Na_2O en el producto acabado. La alúmina adecuada contiene de 0,3 a 0,6 % de Na_2O .

5 El tercer ingrediente cargado al horno eléctrico de la presente invención es carbón, tal como coque de petróleo o grafito calcinado, en una cantidad de 1 a 10 veces la cantidad teórica necesaria, basado en la cantidad de TiO_2 y Na_2O añadida, para reducir el TiO_2 y Na_2O . Tal y como así se utiliza, la
10 cantidad necesaria para reducir el TiO_2 y Na_2O es considerada según las siguientes fórmulas:



15 Naturalmente, debe reconocerse que el TiO_2 se reducirá a un estado de oxidación de titanio medio inferior al existente en Ti_2O_3 , habiéndose encontrado en particular que la fórmula media es superior al orden de $\text{TiO}_{0,9}$. La reducción al
20 estado Ti_2O_3 sirve como un punto de referencia conveniente a la hora de calcular la cantidad de carbono a añadir. La cantidad de carbono necesaria para añadirse, puede estimarse groseramente a partir de la cantidad presente de TiO_2 y Na_2O . Sin embargo, y utilizando electrodos de carbono, se añadirá más
25 carbono a la mezcla de reacción procedente de dichos electrodos. Igualmente, es conveniente utilizar carbono adicional en relación con la cantidad teórica necesaria, para reducir, respectivamente, TiO_2 y Na_2O a Ti_2O_3 y Na , en una cantidad de 3 a
30 10 veces aproximadamente la cantidad calculada. Dentro de esta gama, se prefiere una cantidad de 4 a 7 veces aproximadamente la cantidad teórica necesaria, basado en la cantidad añadi

da de TiO_2 y Na_2O , para reducir, respectivamente, TiO_2 y Na_2O_3 a Ti_2O_3 y Na . El carbono se puede encontrar en cualquier forma conveniente, pero se prefiere la utilización de coque de petróleo y grafito, calcinados, finamente divididos.

5 Se puede utilizar diversas fuentes de alúmina, pero las mismas deberán ser preferiblemente de una pureza relativamente alta y no deben contener impurezas de óxido distintas a Na_2O (o, naturalmente, óxidos de titanio) en cantidades significativas, es decir superiores a 0,1 % en peso. Una fuente de
10 alúmina aceptable consiste en alúmina calcinada, la cual puede contener, por ejemplo, de 0,4 a 0,6 % aproximadamente de Na_2O como una impureza.

 Según la mejor modalidad contemplada ahora, la mezcla de ingredientes a cargar en el horno eléctrico comprende
15 1,4 partes en peso de TiO_2 (dejando que sedimenten 0,2 partes al fondo del horno como compuestos de titanio combinados, y dejando el equivalente de 1,2 partes de TiO_2 en el anrasivo) y 98,5 partes en peso de alúmina conteniendo Na_2O como única impureza oxídica presente en una cantidad superior a 0,1 % en peso. La cantidad de carbono a añadir depende de la cantidad
20 presente de Na_2O , como anteriormente se ha explicado.

 La mezcla de titania, alúmina y carbono, se somete, dentro del horno eléctrico, al calor de un arco eléctrico, siendo este último un arco reductor que pasa desde los electro
25 dos de carbono a la mezcla de titania, alúmina y carbono, durante un tiempo suficiente para fundir la mezcla. El término "arco reductor" es bien conocido para los expertos en la técnica de los hornos eléctricos y consiste en un arco relativamente corto producido controlando la entrada de energía, tensión de fase, espaciamiento de electrodos, factor de potencia,
30

configuración del circuito (de una sola fase o de tres fases) y similares. Por ejemplo, el arco eléctrico puede ser suministrado con energía de una sola fase a una tensión aproximada de 80 voltios y una entrada de energía de 100 a 120 kilowatios aproximadamente.

Una vez fundida la mezcla de titania, alúmina y carbono, se solidifica. Esto es altamente preferible que se lleve a cabo vertiendo la mezcla fundida en un molde de enfriamiento, tal como un caldero de acero refrigerado con agua. Se prefiere una profundidad de mezcla fundida a solidificar de aproximadamente 2,5 a 15 cm, más particularmente de 2,5 a 6 cm aproximadamente. Otro método de enfriamiento consiste en la colada con "bolas", es decir la colada de la mezcla fundida en una cámara de solidificación que contiene esferas de acero con un diámetro que oscila entre 5 y 60 mm aproximadamente, más preferiblemente del orden de 20 mm aproximadamente. Los detalles del proceso de colada con bolas y del aparato para llevarse a la práctica, pueden encontrarse en P. Cichy U.S. Patente nº. 3.726.621; W.Q. Richmond y P. Cichy U.S. Patentes números 3.861.849 y 3.928.515; W.Q. Richmond U.S. solicitud de Patente Nº de serie 314.319 presentada el 12 de diciembre de 1.972; P. Cichy U.S. Solicitud de Patente nº de serie 492.628, presentada el 29 de julio de 1.974; y W.Q. Richmond U.S. Solicitud de Patente nº de serie 565.978, presentada el 7 de abril de 1.975. Las tres primeras patentes indicadas y las tres primeras solicitudes indicadas pertenecen a The Carborundum Comany, que es la entidad solicitante de la presente invención.

En cualquier caso, e independientemente del aparato de enfriamiento utilizado, es conveniente evitar la reoxidación del óxido de titanio reducido que se obtiene sometiendo

la mezcla de titanio, alúmina y carbono a un arco reductor como anteriormente se ha indicado. Con el fin de evitar esta reoxidación del titanio, es preferible que la longitud de la corriente de colada desde el horno eléctrico al molde de enfriamiento se mantenga en el mínimo y que la velocidad de colada sea máxima, en tanto en cuanto pueda conseguirse.

Una vez solidificada la mezcla fundida, la misma se tritura para obtener grano abrasivo y se "tuesta" sometiendo el grano triturado a una atmósfera oxidante, preferiblemente aire, durante un tiempo de 5 mn a 64 horas aproximadamente o más, a una temperatura que oscila entre 1250 y 1450°C aproximadamente. En particular, el tiempo de tostación es preferiblemente del orden de 5 a 20 mn aproximadamente, siendo un tiempo óptimo el de 10 mn, y la temperatura de tostación oscila con preferencia entre 1300 y 1350°C aproximadamente, siendo una temperatura óptima la de 1300°C.

El producto, tal y como se obtiene, debe ser de un color negro azulado. Una apariencia marrón rojiza significa que el titanio está presente en un estado de oxidación superior al deseado. Dicho material de color inadecuado deberá introducirse de nuevo en el horno para reducir adicionalmente el óxido de titanio presente. Los terrones exhiben una fractura concoidal "vítrea" que es sugerente de un gran tamaño de cristal.

El titanio se puede combinar con carbono y oxígeno para formar un oxicarburo de titanio, y aunque la identidad química de los compuestos de titanio presentes no es crítica, el titanio debe estar presente en una forma que tenga una solubilidad muy baja en óxido de aluminio. El compuesto de titanio está presente como una segunda fase fácilmente reconocible.

la cual puede contener también óxido de aluminio u oxycarburo de aluminio. El abrasivo en bruto recientemente fracturado (es decir, fundido y solidificado antes de la trituración para obtener el grano abrasivo) tiene un olor "carbúrico", un estado bien conocido para los expertos en la técnica, y que es indicativo de una sobre-reducción de la fusión de óxido de aluminio. Este olor se produce tras el contacto con agua o vapor de agua (e incluso con aire de alta humedad).

La velocidad de enfriamiento de la mezcla fundida para solidificar la misma es rápida, al objeto de asegurar que los cristales crezcan en columnas altamente orientadas. Se han observado diámetros equivalentes del "grano" comprendidos entre 0,25 y 2,5 mm aproximadamente, con una media de 1,2 mm aproximadamente. Estos diámetros son desusualmente grandes para la alúmina colada fina.

Los "granos" (columnas cristalinas dentro de un gránulo abrasivo) exhiben una estructura celular. Las células individuales, que tienen un diámetro equivalente de 0,06 a 0,1 mm están claramente definidas en fotomicrografías de secciones finas en corte perpendicular a la dirección de solidificación, por la segunda fase rica en titanio. Estas células aparecen como dendritas de alúmina. Estas dendritas aparecen como una pila de unidades de cristalitas romboédricas que comparten un eje "c" común. Estas células columnares pueden, en ciertos casos apilarse generalmente en unidades romboédricas.

La estructura del grano abrasivo de la presente invención es el resultado de la velocidad de solidificación y de la presencia de una fase de impurezas que tiene una solubilidad muy baja en alúmina. Esta fase de impurezas puede limitar el crecimiento lateral y ramificación de las columnas de dendri-

tas. Se ha establecido que, en el caso de que el titanio contenido se encuentre en un estado superior de oxidación que permite la solubilidad en alúmina, la estructura dendrítica celular, deseada, típica, no puede conseguirse en las condiciones de solidificación normalmente utilizadas.

Las fotomicrografías de secciones, cortadas paralelamente a la dirección de solidificación, revelan la naturaleza columnar de la subestructura celular de los granos primarios. La fase menor de impurezas puede verse como concentrada en los contornos celulares. De hecho, esta concentración de impurezas es precisamente la que hace posible el reconocimiento de la existencia de la subestructura celular. En la práctica metalúrgica, los elementos de subestructura son denominados a veces "células de impurezas". Estas células de impurezas, a bajo aumento, sobre planos paralelos al eje "c" de alúmina, exhiben a veces un diseño "plumoso" o chevron similar al descrito en la patente U.S.A. nº 2.383.035 de Baumann y Woodell.

Durante la trituración, se ha observado que existe una tendencia distintiva de las piezas grandes a romperse de forma más o menos paralela a la dirección de solidificación. Parece ser que la fractura de los granos ocurren a lo largo de los contornos de granos y células y se cree que esta tendencia a la fractura persistirá en los gránulos más pequeños que se incorporan en los productos abrasivos aglomerados y revestidos. Esta propiedad tiende a favorecer la producción durante la trituración de partículas del tamaño de granos alargados que tienen una baja densidad aparente. Igualmente, las partículas tienden a tener bordes muy agudos y superficies de fractura escalonadas.

Por otra parte, se ha observado, cualitativamente,

que los fragmentos alargados del abrasivo de la presente invención tienen una elevada resistencia a la rotura en una dirección perpendicular a la dirección de solidificación. Esta anisotropía aparente puede persistir también en las partículas
5 finales de tamaño granular. Es posible que esto sea una propiedad de la estructura del tipo "manejo de fibras" anteriormente descrito.

La combinación de un elevado contenido en alfa-alúmina de una porosidad y friabilidad relativamente bajas, más
10 una tendencia a la fractura direccional, con la producción de bordes y caras excepcionalmente agudos, se traduce en un elevado rendimiento en ciertas aplicaciones abrasivas. En los productos abrasivos revestidos, tanto discos como correas abrasivas, el grano de la presente invención se comporta de 15 a
15 90 % mejor que la alúmina a base de bauxita convencional. En los productos abrasivos aglomerados, particularmente las muelas de "recorte" relativamente fino, se ha demostrado un rendimiento del grano de 2 a 3 veces.

La invención se ilustrará ahora con diversos ejemplos.
20

A. Preparación del grano.

EJEMPLO 1

Se utiliza un horno de arco eléctrico basculante, que está equipado con dos electrodos de grafito para una operación en fase única. El horno tiene una capacidad nominal
25 de 100 kilowatios.

La carga del horno consiste en alúmina de alta pureza, y óxido de aluminio de alta pureza y carbono en forma de grafito. La cantidad de carbono se calcula a partir de las
30 proporciones estequiométricas para la reacción $TiO_2 + C = Ti_2O_3 +$

+ CO. La proporción en peso de esta reacción se calcula en 7,51 %, es decir 7,51 gramos de carbono por cada 100 gramos de TiO_2 . Utilizando esta relación, se utiliza 100 % de la cantidad estequiométrica calculada de carbono, basado solamente en el contenido de TiO_2 . Puesto que la alúmina tabular contiene un máximo de 0,05 % de Na_2O , este último no requiere reducción. Por consiguiente, la carga del horno se calcula como 1,33 partes en peso de titania de calidad electrónica; 0,10 partes en peso de grafito y 98,57 partes en peso de alúmina tabular conteniendo un máximo de 0,05 % de Na_2O (vendido con la designación Alcoa "T61").

Esta mezcla de titania, alúmina y carbono se somete entonces al calor de un arco eléctrico, siendo éste último un arco reductor que pasa desde electrodos de carbono a la mezcla de titania, alúmina y carbono, siendo la tensión aplicada de 80 voltios para una potencia de 100-120 kilowatios. Esta relación de tensión-potencia se utiliza para asegurar un arco "reductor" corto.

Los ingredientes de la carga se premezclan y alimentan al horno a una velocidad aproximada de 68 kilogramos por hora para mantener una capa de alimentación de ingredientes no fundidos de aproximadamente 2,5 cm de espesor sobre la parte superior del baño fundido. Esta carga es fundida casi completamente antes de la colada.

Durante la colada, la longitud de la corriente de colada se reduce al mínimo y la velocidad de colada se maximiza para limitar la oxidación del óxido de titanio en el baño. La mezcla fundida es colada en un molde de 52 cm de diámetro con paredes de acero y una base de grafito de 5 cm de espesor. Se producen coladas de 2,5 a 10 cm. Los pesos de las coladas va-

rían de 13,6 a 43,1 kg aproximadamente.

Una vez solidificado el material fundido, se prepara el grano de forma convencional triturando el material colado a través de un triturador de mordazas y triturador de rodillos, seguido por tamizado para separar los tamaños deseados de granos. El grano se tuesta en aire a una temperatura de 1300°C durante períodos de 5 a 20 minutos. La tostación disminuye la friabilidad en los molinos de bolas (procedimiento de ensayo normalizado A.G.A.) y la densidad aparente del grano de tamaño 14 como se indica en la tabla 1.

T A B L A 1

	<u>Grano sin tostar</u>	<u>Tostado 5 minutos.</u>	<u>Tostado 20 minutos.</u>
Densidad aparente g/cc	2,05	1,97	1,88
Friabilidad %	29,2	22,4	20,1

EJEMPLOS 2-5

Se repite el ejemplo 1 utilizando una condición de tostación normalizada y sustituyendo el grafito del ejemplo 1 por coque de petróleo calcinado de un tamaño de malla 10-30 y variando las proporciones de ingredientes para aumentar la relación de carbono añadido a la cantidad estequiométrica calculada como se indica en el ejemplo 1. Para los ejemplos 2-5, la tostación se lleva a cabo durante 10 mn a 1300°C.

En la siguiente tabla 2 se ofrecen las partes en peso de la carga del horno para los ejemplos 2-5 y el porcentaje de la cantidad estequiométrica calculada de carbono utilizado.



T A B L A 2

<u>Ejemplo</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Alúmina	98,53	98,42	98,31	97,91
Titania	1,36	1,36	1,36	1,35
Carbono	<u>0,11</u>	<u>0,22</u>	<u>0,33</u>	<u>0,74</u>
Total Partes en Peso	100,00	100,00	100,00	100,00
% de carbono este- quiométrico	104	208	312	730

EJEMPLOS 6 - 8

Se repite de nuevo el ejemplo 1, sustituyendo la alúmina tabular que contiene un máximo de 0,05 % de Na₂O del ejemplo 1 por alúmina tabular que contiene Na₂O adicional. Utilizando la ecuación $Na_2O + C = 2Na + CO$, se calcula la relación estequiométrica de carbono a Na₂O en 19,4 %, es decir 19,4 gramos de carbono por 100 gramos de Na₂O. La carga del horno se varían como se indica en la tabla 3, teniendo en cuenta la concentración variante de Na₂O.

T A B L A 3

<u>Ejemplo</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Alúmina	98,44	98,41	98,30
Titania	1,36	1,36	1,36
Carbono	<u>0,20</u>	<u>0,23</u>	<u>0,34</u>
Total Partes en Peso	100,00	100,00	100,00
% de carbono estequi- ométrico	160	173	258

EJEMPLO 9

Se repite de nuevo el ejemplo 6 utilizando 148 % de la cantidad estequiométrica calculada de carbono.

EJEMPLOS 10-15

Se siguen el mismo procedimiento del ejemplo 1, excepto que la tensión de operación es de 100 voltios y la potencia media de 150 kilowatios. El consumo de energía es de 2,2 kilowatios-hora por kilogramo de colada, aproximadamente. Se aplican tres métodos de enfriamiento de la fusión, en especial, enfriamiento en láminas de 6,3 mm en espesor aproximadamente (ejemplos 10 y 11); enfriamiento en ladrillos de 10 cm de espesor aproximadamente (ejemplos 12 y 13); y enfriamiento por colada en un lecho de bolas de acero de 19 mm aproximadamente de diámetro (ejemplos 14 y 15). El producto, después de la fusión, tiene el siguiente análisis:

	Titanio, determinado como TiO_2	1,26 % *
	Sílice, SiO_2	0,03 %
15	Sosa, Na_2O	0,02 %

Se supone que el resto es Al_2O_3 .

* Presente realmente en un estado de oxidación inferior a Ti_2O_3 . La concentración de titanio indicada es de 0,756 % de Ti.

El abrasivo en bruto enfriado se tritura por separado para obtener muestras de granos. Las densidades aparentes y las friabilidades normalizadas del material, de tamaño de grano 14, junto con los tiempos y temperaturas a las cuales se tuestan los materiales, se establecen en la tabla 4.

T A B L A 4

Ejem plo	Método de enfriamien to	Temperatura de tostación	Tiempo de tosta- ción	Densidad aparente g/cc	% de fria- bilidad standard
10	(1)	1350 °C	5 min.	2,00	20,0
11	(1)	1350 °C	20 min.	1,99	18,8
30	(2)	1350 °C	5 min.	2,00	22,4

TABLA 4 (Continuación)

Ejemplo	Método de enfriamiento	Temperatura de tostación	Tiempo de tostación	Densidad aparente g/cc	% de friabilidad standard
13	(2)	1350 °C	20 min.	2,00	20,1
14	(3)	1300 °C	10 min.	1,98	21,8
15	(3)	1300 °C	4 hrs.	1,99	18,5

(1) Colada en láminas de 6,3 mm de espesor.

(2) Colada en ladrillos de 10 cm de espesor, 30,5 x 30,5 cm.

(3) Colada sobre bolas de acero de 19 mm.

EJEMPLOS 16-25

Grano de tamaño 14, producido como anteriormente se ha indicado para los ejemplos 10-15 se somete a tostación a diversas temperaturas y durante varios tiempos. En la tabla 5, se ofrecen las densidades aparentes y las friabilidades normalizadas del grano.

T A B L A 5

Ejemplo	Método de enfriamiento	Temperatura de tostación	Tiempo de tostación horas	Densidad aparente g/cc	% de friabilidad standard
16	(1)	1350 °C	16	2,03	13,2
17	(1)	1350 °C	64	2,03	13,4
18	(2)	1250 °C	1	1,99	19,2
19	(2)	1250 °C	3	1,99	18,4
20	(2)	1350 °C	1	1,99	18,1
21	(2)	1350 °C	3	1,99	18,1
22	(2)	1350 °C	6	-	14,5
23	(2)	1350 °C	16	-	15,2
24	(2)	1450 °C	1	1,99	18,1
25	(2)	1450 °C	3	1,98	18,6

(1) Colada en láminas de 6,3 mm de espesor.

(2) Colada en ladrillos de 10 cm de espesor, 30,5 x 30,5 cm.

B. Productos abrasivos revestidos.

EJEMPLOS 26 -27

5 El grano abrasivo producido como se ha indicado anteriormente en los ejemplos 12, 13 y 18-25, pero tostado durante 10 minutos a 1300°C, se incorpora en productos abrasivos revestidos del siguiente modo.

10 Sobre un material soporte de tela, normalizado, se reviste una cantidad adecuada de adhesivo de trabajo, conteniendo 50 % de resina fenólica con un contenido en sólidos aproximado del 70 % y 50 % de una carga de carbonato cálcico finamente dividida, que tiene una viscosidad de 2300 cps, aproximadamente. La cantidad de capa de trabajo es variada en función del tamaño de grano abrasivo a producir, tal y como se indica en la tabla 6.

15 Una vez revestida la tela con la capa de trabajo, se pasa sobre un suministro de grano abrasivo de acuerdo con la invención, como se ha descrito anteriormente. A continuación, sobre la capa de trabajo se revisten cantidades adecuadas del tamaño apropiado de grano, como se indica en la tabla 6, mediante revestimiento electrostático, es decir cargando el material soporte y los granos abrasivos con cargas eléctricas opuestas, de modo que los granos abrasivos sean propulsados al interior del material soporte abrasivo revestido en la orientación deseada, es decir con la dirección alargada de los granos perpendicular aproximadamente al soporte abrasivo revestido.

25 La capa de trabajo se seca y se cura, para mantener de forma segura a los granos sobre el soporte de tela. Se apli

30

ca entonces una segunda capa adhesiva o de apresto, conteniendo 50 % de resina fenólica, con un contenido en sólido del 70%, y 50 % de una carga reactiva, teniendo la capa de apresto una viscosidad aproximada de 1100 cps. Las cantidades de capa de apresto se ofrecen en la tabla 6. La capa de apresto se seca a continuación y se cura.

T A B L A 6

Ejemplo	26	27
Tamaño de grano	36	40
Capa de trabajo (humectación medida)	274 g/cm ²	281 g/cm ²
Grano abrasivo	888 g/cm ²	784 g/cm ²
Capa de apresto (humectación medida)	414 g/cm ²	325 g/cm ²

El material laminar, abrasivo, revestido, producido como anteriormente, se conforma entonces a cintas abrasivas revestidas de tamaño normalizado, teniendo abrasivos de tamaño 36 ó 40 de grano. Estas cintas se someten a ensayos de amolado con el fin de determinar la eficacia del grano. Utilizando grano convencional de óxido de aluminio se lleva a cabo un experimento del material de tamaño de grano 36 similar al ejemplo 26. Este material se utiliza como control. En el caso del grano 40, se utiliza como control un experimento de producción normalizado de material utilizando materiales similares y óxido de aluminio convencional. Las cintas se ensayan sobre un torno de pulimentado con soporte de doble aguja con un dispositivo de alimentación de presión constante equipado con una rueda de contacto de caucho de 3,5 cm de diámetro y 5 cm de ancho de dureza 70A en el durómetro, teniendo una relación de

garganta a ranura de 1:2. Para todos los ensayos descritos en los ejemplos 26 y 27, la cinta abrasiva se hace girar a una velocidad tal que proporcione 1500 metros superficiales por minuto de contacto. Para todos los ensayos, el material pulimentado es acero nº 1018 laminado en frío de 25,4 mm por 25,4 mm.

Para el ensayo del grano 36, se alimenta barra de acero en la cinta abrasiva revestida con una fuerza de 16,5 kg, que se traduce en una presión de 2,52 kg/cm². Durante cada ensayo, se alternan, en la pulimentación, diversas barras de acero. Las barras de acero se pesan en primer lugar, se colocan a continuación en la máquina de pulimentado durante 30 segundos por contacto, se pesan de nuevo y se enfrían con agua. Este procedimiento se repite con otras barras de acero y se continúa el ensayo hasta un corte de contacto individual de 20 g o menos de acero. El número de cortes obtenidos con la cinta abrasiva revestida, antes de alcanzar el nivel de 20 g por corte, así como la cantidad total de cortes de acero por la cinta antes de alcanzar este nivel, se registran como una indicación de la eficacia de pulimentado de la cinta. Los resultados de 3 cintas de grano de acuerdo con la invención y de 3 cintas del control normalizado de óxido de aluminio, se ofrecen en la tabla 7.

T A B L A 7

Tipo de grano	Gramos de acero separado	Número de cortes	Media de gramos de acero/corte.
Invención, Exp.1	1485	21	70,7
Invención, Exp.2	1484	21	70,7
Invención, Exp.3	1467	20	73,3
Control, Exp. 1	728	12	60,7
Control, Exp. 2	734	13	61,2
Control, Exp. 3	677	12	56,4

Para el ejemplo 27, se lleva a cabo un ensayo similar con abrasivos de grano 40, excepto que en el caso del material abrasivo más fino de tamaño 40, la fuerza aplicada es de 24 kg, proporcionando una presión de 3,8 kg/cm², y el tiempo de contacto es de solo 20 segundos por contacto en lugar de 30. Los ensayos con granos 40 se terminan también cuando se cortan 20 g o menos en un contacto de 20 segundos. Los resultados de tres cintas de granos según la invención y de tres cintas de óxido de aluminio comercial, se ofrecen en la tabla 8.

T A B L A 8

Tipo de Grano	Gramos de acero separado	Número de cortes	Media de gramos de acero/corte.
Invención, Exp. 1	1269	30	42,3
Invención, Exp. 2	1318	30	43,9
Invención, Exp. 3	1215	29	41,9
Control, Exp. 1	596	16	37,2
Control, Exp. 2	627	18	34,8
Control, Exp. 3	577	16	36,1

EJEMPLOS 28-30

En cintas abrasivas se incorpora material abrasivo adicional, producido como se indica anteriormente para los ejemplos 8, 8 y 9, para los ejemplos 28, 29 y 30, respectivamente. En el ejemplo 28, las cintas abrasivas son revestidas doblemente aplicando primero un grano de óxido de aluminio convencional y aplicando a continuación grano de la invención sobre la primera capa de grano abrasivo, usando así el grano de óxido de aluminio como sustrato. Para los ejemplos 29 y 30,

5 se aplica un solo revestimiento de grano abrasivo según la invención. Para ambos granos de tamaños 36 y 50, se ensaya un control de grano de óxido de aluminio convencional, para el cual se prepara el abrasivo revestido del mismo modo que se ha indicado para los ejemplos 29 y 30, excepto en lo que se refiere al tipo de grano. Los resultados del ensayo normalizado de estas cintas abrasivas se ofrecen en la tabla 9.

T A B L A 9

Gramos separados en ensayo standard

10	<u>Ejemplo</u>	<u>Tamaño 36</u>	<u>Tamaño 50</u>
	28	1118	995
	29	1045	948
	30	1000	1061
	Control Alúmina	701	878

15

EJEMPLOS 31-34

20 Se revisten los mismos granos utilizados en los ejemplos 28-30 sobre fibra para producir discos abrasivos revestidos con fibra. El ejemplo 31 es un abrasivo producido como se ha indicado en el ejemplo 8, revestido una sola vez. El ejemplo 32 es un abrasivo producido como en el ejemplo 8, revestido doblemente como en el ejemplo 28. El ejemplo 33 es un grano abrasivo producido como en el ejemplo 9, y revestido una sola vez. El ejemplo 34 es un abrasivo producido como en el ejemplo 9 y revestido doblemente como en el ejemplo 28. El control para estos ejemplos es un disco de fibra normalizado similar al de los ejemplos 31-33, excepto que el grano abrasivo de la invención es sustituido por grano abrasivo de óxido de aluminio.

30

En la siguiente tabla 10 se ofrecen los resultados

de un ensayo normalizado para estos discos de fibras y para el control.

T A B L A 10

Ejemplo	Corte en gramos en ensayo standard		
	Tamaño 36	Tamaño 50 Acero de lote "A"	Tamaño 50 Acero de lote "B"
31	171	-	-
32	166	-	-
33	175	88	135
34	-	79	106
Control Alumina	93	57	79

C. Productos abrasivos aglomerados

EJEMPLOS 35-44

Se producen abrasivos aglomerados utilizando grano abrasivo de la invención y empleando el mismo procedimiento utilizado para las muelas abrasivas aglomeradas con resinas fenólicas convencionales. El grano se humecta en un mezclador con una mezcla de furfural-cresol en una cantidad de 1 cm³ de mezcla por cada kg de mezcla; se añade entonces al mezclador una resina fenólica líquida y se dispersa sobre el grano humectado durante 2 mn; al mezclador se añade 75 % de la resina fenólica en polvo y la totalidad de la carga y se combina durante algunos minutos. El resto de la resina fenólica en polvo se añade en un período de unos minutos. La última etapa consiste en la adición de hasta 10 cm³ por kg de resina en polvo de aceite de creosota para controlar las características de la mezcla. La formulación utilizada se indica en la tabla 11.

T A B L A 11

	<u>% en peso</u>
Abrasivo de tamaño de grano 14	41,4
Abrasivo de tamaño de grano 16	20,7
Abrasivo de tamaño de grano 20	20,6
Resina fenólica líquida	3,0
Resina fenólica en polvo	6,8
Carga	<u>7,5</u>
TOTAL:	100,0

La mezcla se carga entonces en un molde y se incorpora, en la carga, un refuerzo de fibra de vidrio a intervalos adecuados, para proporcionar una resistencia capaz de funcionar a 3.750 m superficiales por minuto. El molde montado se prensa a un tamaño específico, se separa la muela, se carga en una tina de curado, se encasquilla, se pesa y se coloca en un horno durante el curado. El curado se lleva a cabo en un período de 2 días, con un tiempo de retención de 9 horas a una temperatura máxima de 180°C aproximadamente. Las muelas se separan del horno y se acaban a las tolerancias adecuadas.

De este modo, se producen muelas de 50 x 5 x 30 cm conteniendo abrasivo de óxido de aluminio convencional y 4 tipos de abrasivos según la invención. Estas muelas se ensayan entonces sobre un aparato de pulimentación sobre el suelo que opera a 3750 m superficiales por minuto, pulimentando caras de 25,4 x 50,7 mm de hierro maleable con una tensión de fusión convencional. Los resultados de este ensayo se ofrecen en la tabla 12.

T A B L A 12

Ejem plo	Tipo de grano	(1) Metal gramos se parados	(2) Muela, pérdida en gramos	(3) Rela- ción de amolado (1)/(2)	(4) Velo- cidad de amolado Kg/min.	(5) Fac- tor de calidad (3)x(4)
35	Ejem- plo 14	9471	127,0	74,6	0,987	73,6
36	Ejem- plo 15	9244	147,0	62,9	1,422	89,4
37	≠	9471	156,5	60,5	1,170	70,8
38	≠≠	8677	134,3	64,6	0,986	63,7
Con trol	Alúmi na	8958	166,5	53,8	6,84	36,8

≠ Similar al ejemplo 14, pero colado en ladrillos de 10 cm de espesor 30,5 x 30,5 cm.

≠≠ Similar al ejemplo 15, pero colado en ladrillos de 10 cm de espesor, 30,5 x 30,5 cm.

De modo similar, pero con modificaciones menores en la formulación de la mezcla y en el prensado y curado, se producen muelas de tipo 11, de 152,4 mm x 152,4 mm x 15,8 mm, y se acaban. En la construcción no se utiliza refuerzo de vidrio. La formulación de la mezcla se ofrece en la tabla 13.

T A B L A 13

	<u>% en peso</u>
Abrasivo de tamaño de grano 14	41,5
Abrasivo de tamaño de grano 16	20,8
Abrasivo de tamaño de grano 20	20,7
Resina fenólica líquida	3,5
Resina fenólica en polvo	8,5
Carga	<u>5,0</u>
TOTAL:	100,0

Estas muelas se evalúan mediante funcionamiento sobre un aparato pulimentador portátil, que funciona a 6000 rpm, pulimentando una pieza de acero colado plano durante 30 min, con una presión de funcionamiento convencional. Los resultados de esta evaluación se ofrecen en la tabla 14.

T A B L A 14

Ejem- plo	Tipo de grano	(1) Metal gramos se parados	(2) Muela pérdida en gramos	(3) Rela- ción de amolado (1)/(2)	(4) Veloci- dad de amolado g/min.	(5) Fac- tor de calidad (3)x(4)
39	Ejem- plo 14	2080	122	17,0	23,1	393
40	Ejem- plo 15	2686	230	11,7	29,8	349
41	⌘	2784	220	12,7	30,9	392
42	⌘⌘	2048	164	12,5	34,1	426
Con- trol	Alúmi- na	2644	289	9,15	29,4	269

⌘ Similar al ejemplo 14, pero colado en ladrillos de 10 cm de espesor, 30,5 x 30,5 cm.

⌘⌘ Similar al ejemplo 15, pero colado en ladrillos de 10 cm de espesor, 30,5 x 30,5 cm.

(El ejemplo 42 es la suma del ensayo de 2 muelas; los ejemplos 39-41 y el control son la suma de 3 muelas cada uno).

Similarmente, muelas de tipo 27 de centro deprimido, de 177,8 mm x 6,35 mm x 22,2 mm, se mezclan, moldean y curan, incorporando el refuerzo convencional de fibra de vidrio. La formulación utilizada consiste en 80 % de abrasivo de grano, 3 % de resina fenólica líquida, 10 % de resina fenólica en polvo y 7 % de carga. Estas muelas se evalúan haciéndolas funcio

nar y en un aparato de pulimentación portátil que funciona a 6000 rpm, pulimentando ángulo de hierro de 38,10 mm x 38,10 mm durante 15 minutos, con una presión de funcionamiento convencional. Los resultados de este ensayo se ofrecen en la tabla 15.

T A B L A 15

Ejem- plo	Tipo de grano	(1)Metal, gramos se parados	(2)Muela pérdida en gramos	(3)Rela- ción de amolado (1)/(2)	(4)Veloci- dad de amolado g/min.	(5)Fac- tor de calidad (3)x(4)
43	Ejem- plo 14	1684	191	8,82	37,4	330
44	⌘	1792	223	8,03	39,8	318
Con- trol	Alúmi- na	1674	234	7,15	37,2	266

⌘ Similar al ejemplo 14, pero colado en ladrillos de 10 cm de espesor, 30,5 x 30,5 cm.

Los ejemplos 43-44 y el control son la suma de tres muelas cada uno).

Las mismas muelas se evalúan entonces pulimentando acero colado plano durante 30 minutos, utilizando el mismo aparato y a la presión normal de operación. Los resultados se ofrecen en la tabla 16.

T A B L A 16

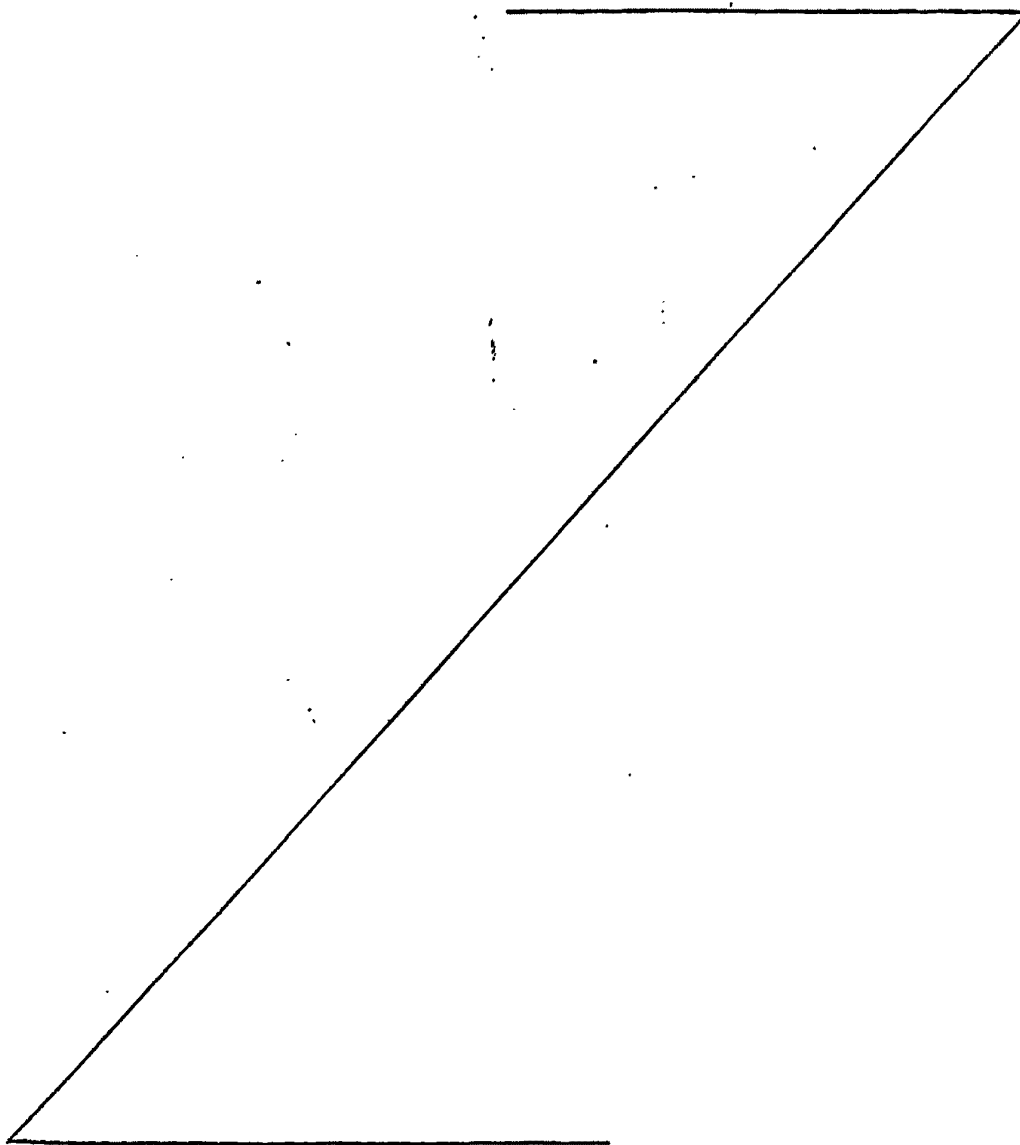
Ejem- plo	Tipo de grano	(1)Metal, gramos separados	(2)Muela pérdida en gramos	(3)Rela- ción de amolado (1)/(2)	(4)Veloci- dad de amolado g/min.	(5)Factor de cali- dad (3)x(4)
43	Ejem- plo 14	1578	57	27,6	17,5	483
44	⌘	1578	55	28,7	17,5	502
Control	Alúmina	1224	45	27,2	13,6	370

* Similar al ejemplo 14, pero colado en ladrillos de 10 cm de espesor, 30,5 x 30,5 cm.

(Los ejemplos 43-44 y el control son la suma de tres muelas cada uno).

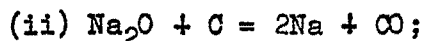
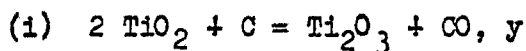
5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para producir un grano abrasivo fusionado, caracterizado porque comprende las etapas de: (1) cargar en un horno eléctrico una mezcla de (a) 0,7 a 1,7 partes en peso aproximadamente de TiO_2 de alta pureza; (b) 98,6 a 99,3 partes en peso aproximadamente de alúmina conteniendo Na_2O como única impureza oxidica presente en una cantidad en exceso a 0,1 % en peso; y (c) carbono en una cantidad de 1 a 10 veces la cantidad teórica necesaria, basado en la cantidad de TiO_2 y Na_2O añadida, para reducir TiO_2 y Na_2O según las siguientes fórmulas:



15 (2) someter la mezcla de titania, alúmina y carbono al calor de un arco eléctrico, siendo este último un arco reductor que pasa desde los electrodos de carbono a la mezcla de titania, alúmina y carbono, durante un tiempo suficiente para fundir la mezcla; (3) Solidificar la mezcla fundida; (4) Triturar la mezcla solidificada para obtener grano abrasivo; y (5) tostar el grano abrasivo sometiendo el grano triturado a una atmósfera oxidante durante un período de 5 minutos a 64 horas aproximadamente, a una temperatura de 1250 a 1450°C, aproximadamente.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el TiO_2 y la alúmina conteniendo Na_2O como única impureza oxidica presente en una cantidad superior a 0,1 % en peso, se cargan en cantidades de 1,4 partes en peso y 98,5 partes en peso respectivamente.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alúmina es alúmina tabular que tiene un con

tenido máximo de Na_2O de 0,15 % en peso.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alúmina es alúmina calcinada.

5 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la titania es titania de calidad electrónica.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carbono es coque de petróleo calcinado, presente en una cantidad de 4 a 7 veces aproximadamente la cantidad teórica necesaria, basado en la cantidad añadida de TiO_2 y Na_2O para reducir el TiO_2 y Na_2O .

15 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carbono es grafito, presente en una cantidad de 4 a 7 veces aproximadamente la cantidad teórica necesaria, basado en la cantidad añadida de TiO_2 y Na_2O , para reducir el TiO_2 y Na_2O .

20 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el arco eléctrico se suministra por un suministro de energía de fase única que tiene una tensión aproximada de 80 voltios y una potencia de 100 a 120 kilowatios aproximadamente.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla fundida se solidifica colándola en un molde de enfriamiento.

25 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la mezcla fundida se vierte en un caldero de acero refrigerado con agua hasta una profundidad de 2,5 a 15 cm aproximadamente.

30 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la mezcla fundida se vierte a una profundidad de 2,5 a 6 cm aproximadamente.

5 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, ca-
racterizado porque la mezcla fundida se vierte en una cámara
de solidificación que contiene esferas de acero con un diáme-
tro que oscila entre 5 y 60 milímetros aproximadamente.

 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, ca-
racterizado porque las esferas de acero tienen un diámetro de
20 milímetros aproximadamente.

10 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, ca-
racterizado porque la longitud de la corriente de colada se
reduce al mínimo y la velocidad de colada se maximiza.

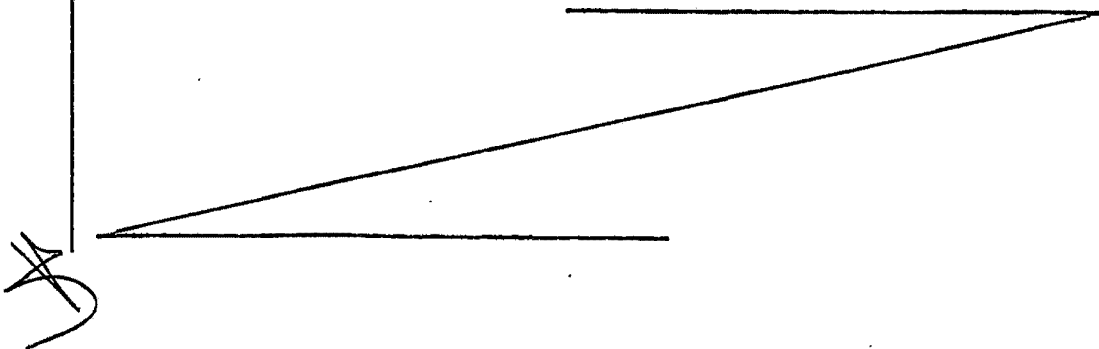
 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la atmósfera oxidante es aire.

15 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15, ca-
racterizado porque el tiempo en el cual se somete el grano a
la atmósfera oxidante oscila entre 5 y 20 minutos aproxima-
damente.

 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, ca-
racterizado porque la temperatura a la cual se somete el grano
abrasivo oscila entre 1300 y 1350^oC aproximadamente.

20 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-
racterizado porque el tiempo en el cual se somete el grano a
la atmósfera oscilante es de 10 minutos aproximadamente.

25 19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, ca-
racterizado porque la temperatura a la cual se somete el grano
abrasivo es de 1300^oC aproximadamente.



20^ª.- Procedimiento para producir un grano abrasivo fusionado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

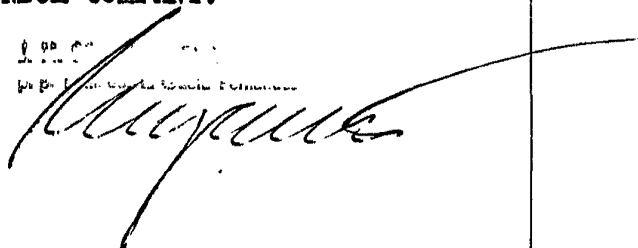
5

26 MAYO 1977

Madrid

THE CARBORUNDUM COMPANY.

THE CARBORUNDUM COMPANY
1000 CARBORUNDUM DRIVE
MOLINE, ILLINOIS 61201 U.S.A.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the printed company name and address.A handwritten mark consisting of a large, stylized letter 'D' with a diagonal slash through it, located in the bottom left corner of the page.