



ESPAÑA

CONCEDIDA

10 ES	11	NUMERO	10 A1
21		465278	
22		FECHA DE PRESENTACION	
		21-12-77	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 26 58 124.8	22-12-76	Rep.Fed.Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CORINDON DE FUSION POR VIA ELECTRICA"		
71 SOLICITANTE (S)		
DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT		HA Patente OZ 76 125
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana		
75 INVENTOR (ES)		
Dr. Manfred Weidhardt y Dr. Gerhard Rehfeld		
73 TITULAR (ES)		
72 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.-66.613)

UNE A - 4 MOD. 3108

MCG.

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL. 1978

POOR
QUALITY

1 Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de corindón de fusión por vía eléctrica.

Los corindones eléctricos se preparan por lo general mediante fusión de materias primas ricas en Al_2O_3 en un
5 horno de arco eléctrico. Si se quieren conseguir corindones con elevado contenido de Al_2O_3 , los llamados corindones finos, se utiliza en la mayor parte de los casos la llamada alúmina de Bayer como materia prima. Tales alúminas obtenidas por vía química mediante disgregación alcalina de bauxita
10 conducen al fundir a corindones, que ciertamente consisten hasta en 99,6% en Al_2O_3 , pero en las que una parte del Al_2O_3 consiste en corindón tipo β indeseado (hasta 7% en peso, referido a Al_2O_3).

Sin embargo, recientemente, para campos de aplicación de cerámica, de cerámica especial, por ejemplo para
15 la cataforesis, biocerámica o electrocerámica, o para determinados campos de aplicación de la técnica de amolado, por ejemplo para la mecanización de precisión de material de semiconductores, se necesitan corindones que contienen
20 99,9% en peso y más de Al_2O_3 y que están lo más exentos posible de corindón tipo β . En los campos de aplicación mencionados resultan perturbadoras sobre todo las impurezas principales, tales como álcalis y SiO_2 así como corindón tipo β .

25 Para la producción de corindones finos con un grado de pureza especialmente elevado con una proporción elevada de corindón del tipo α se recurría hasta ahora a utilizar como materias primas para fusión alúminas con la mayor pureza posible y el menor contenido de álcalis posible.
30 La proporción de álcalis debía ascender en este caso

1 como máximo a 0,1% en peso, a fin de obtener corindones fi
nos con hasta 99,8 % en peso de Al_2O_3 .

5 Sin embargo, la preparación de materias primas
tan puras requiere un considerable gasto técnico, que enca
rece extraordinariamente a las materias primas y con ello
al producto final. Además, es inconveniente el hecho de
que no se rebasa generalmente un grado de pureza de aproxi
madamente 99,8% en peso. Igualmente es desventajoso que
10 la calidad del corindón producido depende siempre de la ca
lidad de la carga de Al_2O_3 utilizada en cada caso. A esto
se agrega el que durante el proceso de fusión y desmenuza
miento pueden agregarse nuevamente impurezas que reducen
todavía más el grado de pureza pretendido.

15 A la presente invención le incumbe ahora el co
metido de crear un procedimiento en el que la pureza de la
materia prima utilizada, especialmente con respecto al con
tenido de álcalis, no desempeñe prácticamente ningún papel
en relación con la pureza del producto final y con el que,
a pesar de ello, pueda producirse un corindón muy puro y
20 con contenidos tan elevados de Al_2O_3 del tipo α que no se
han podido conseguir con los procedimientos habituales has
ta ahora o que solo se han podido lograr de forma no renta
ble.

25 Objeto de la invención es ahora un procedimien
to para la preparación de corindón de fusión por vía eléc
trica con las características establecidas en la reivindica
ción 1^a.

30 Por "álcalis" se entienden compuestos de meta
les alcalinos, que habían sido determinados por vía de aná
lisis químico y que habían sido calculados como óxidos --

1 alcalinos. Los álcalis pueden estar contenidos de antema-
no en la materia prima utilizada, pero se pueden añadir tam-
bién a la mezcla utilizada de materias primas, como se ex-
plica más adelante en forma más amplia.

5 El procedimiento según la invención tiene la
ventaja de que se puede partir de alúminas normales, habi-
tuales en el comercio, con contenidos de álcalis comparati-
vamente elevados. Tales alúminas, que se obtienen general-
mente según el procedimiento Bayer (véase, por ejemplo -
-10 Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, Volumen 3
(1953) páginas 375 a 389) presentan por lo general la si-
guiente composición químico-analítica:

SiO ₂	0,02 a 0,03 % en peso
TiO ₂	0,005 a 0,01 % en peso
15 Fe ₂ O ₃	0,02 a 0,03 % en peso
CaO	0,02 a 0,1 % en peso
MbO	0,0005 a 0,006 % en peso
Na ₂ O	0,25 a 0,6 % en peso
Al ₂ O ₃	99,3 a 99,8 % en peso

20 En el procedimiento según la invención se pueden
utilizar eventualmente como materias primas también otras
alúminas obtenidas por vía química, que contengan cantida-
des mayores de álcalis o impurezas globales, de hasta 5%
en peso. Se pueden utilizar como adiciones de SiO₂ mate-
25 rias primas minerales ricas en SiO₂ que se presentan en la
naturaleza por ejemplo arena de cuarzo o materias primas
producidas sintéticamente, por ejemplo vidrio de cuarzo,
gel de sílice, así como vidrios y escorias de silicatos de
metales alcalinos, solos o mezclados. Se prefiere arena
30 de cuarzo. Se utiliza, especialmente, arena de cuarzo con

1 por lo menos 98% de SiO_2 .

5 La cuantía de la adición de SiO_2 se elige en el procedimiento según la invención de manera que esté garantizada la formación de una fase vítrea para fijar la porción de álcalis de la alúmina y se evite o se reprima ampliamente la formación de corindón tipo β . La cantidad de la adición de SiO_2 se rige generalmente por la cantidad del álcali presente en la mezcla total.

10 Las mezclas de materias primas que se han de fundir deberán contener por lo tanto al menos 1 mol de SiO_2 por cada mol de álcali, según la ecuación $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$.

15 Sin embargo, se prefiere añadir SiO_2 en una cantidad superior a la estequiométrica y concretamente en cantidades que corresponden a desde más de 1 vez hasta diez veces, preferentemente hasta 5 veces, la cantidad de SiO_2 requerida estequiométricamente, referido a la cantidad de álcali. En el caso de las alúminas habituales en el comercio, mencionadas anteriormente, con contenidos de Na_2O de 20 0,20 a 0,6% en peso se añaden convenientemente 0,25 a 3,3% en peso de SiO_2 , por ejemplo en forma de arena de cuarzo con la pureza de 99,5% en peso de SiO_2 .

25 Sorprendentemente al fundir las mezclas según la invención en el horno de arco eléctrico y al enfriar posteriormente se obtienen cristales de corindón tipo α de gran pureza, que están incrustados en una matriz de silicato de metal alcalino (o en el caso mencionado especialmente en la matriz de silicato sódico). Además de ello, la fase vítrea formada contiene todas las demás impurezas tales como 30 TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO y MgO .

1 El procedimiento según la invención se puede
realizar de manera que se evite totalmente la formación de
cristales de corindón tipo β indeseados, pues los álcalis
presentes se fijan totalmente en la fase vítrea resultante.
5 Se forma exclusivamente corindón tipo α , lo que se confir-
mó también mediante rayos X por la ausencia de las inter-
ferencias características relacionados con el corindón ti-
po β .

10 La masa fundida se vierte en moldes previamen-
te preparados y se enfría. El tamaño de los cristales pri-
marios se puede controlar de forma conocida por medio de
la velocidad de enfriamiento.

15 Para lograr cristales primarios especialmente
pequeños se puede dejar enfriar la masa fundida por ejemplo
en capas delgadas, vertiéndola por ejemplo en moldes pla-
nos de paredes gruesas o en moldes llenos de cuerpos refri-
geradores metálicos. (Véase por ejemplo DT-OS 2 107 455).
En este caso se obtienen generalmente tamaños de cristales
primarios de 100 a 150 micras por término medio.

20 Una reducción adicional de los tamaños de cris-
tales primarios del corindón tipo α hasta menos de 100 mi-
cras se puede conseguir según la invención aumentando la
proporción de SiO_2 en la mezcla de materias primas que se
ha de fundir hasta aproximadamente 15% en peso de SiO_2 . No
25 obstante, en este caso hay que procurar evitar la formación
de mullita ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

30 La formación de mullita se puede evitar utili-
zando en este caso mezclas de materias primas con conteni-
dos de óxidos de metales alcalinos de $> 0,6$ a 5% en peso,
preferentemente hasta de 3% en peso.

1 En tal caso se puede partir de alúminas conve-
nientemente ricas en álcalis y/o se pueden añadir a la mez-
cla de Al_2O_3/SiO_2 que se ha de fundir compuestos de meta-
les alcalinos, preferentemente compuestos sódicos o potási-
5 cos, por ejemplo en forma de sus carbonatos o compuestos
silicáticos, en la cantidad requerida, de manera que la re-
lación molar $Na_2O : SiO_2$ en la mezcla total ascienda a 1:1
hasta 1: 10, preferentemente a más de 1:1 hasta 1:5.

10 Para lograr determinados tamaños de cristales
primarios y con ello determinados tamaños de granos se pue-
de hacer uso de los modos de procedimiento mencionados an-
teriormente, de forma aislada o combinada.

15 La mezcla de materias primas se funde en el hor-
no de arco eléctrico a temperaturas comprendidas por ejem-
plo entre 1.900 y 2.100°C.

20 El material enfriado se machaca o desmenuza -
primeramente en trozos grandes de forma conocida en sí, por
ejemplo, por medio de trituradoras de mandíbulas o molinos
de rodillos y a continuación se desmenuza adicionalmente
por ejemplo en un molino vibratorio o de bolas. Acto se-
guido este material se somete a cribado y/o lavado con áci-
dos.

25 Especialmente para la utilización del material
como agente abrasivo suelto la porción gruesa se somete en
un molino con relleno de cuerpos de molienda, a una selec-
ción de molturación mediante cribado o tamizado de la por-
ción fina en el tamaño de granos deseado, (véase DT-OS
2 420 551), realizándose la selección de molturación pre-
ferentemente antes del proceso de lavado.

30 La relación del relleno de cuerpos de molienda

1 o tamaños de dichos cuerpos de molienda a la cantidad de
las granulaciones utilizadas se adapta a unos y otras de
manera que la rotura de los granos tenga lugar en su ma-
5 yor parte en la matriz de silicato mecánicamente más débil
que se encuentra entre los cristales de corindón.

Preferentemente se utiliza en este caso mate-
rial fundido, que se había preparado mediante enfriamiento
rápido de la masa fundida que contenía eventualmente hasta
15 % en peso de SiO_2 , como se ha descrito anteriormente.

10 Por medio de la selección de molturación se puede separar
ya por vía mecánica una gran parte de la matriz de silica-
to (mediante cribado o tamizado subsiguiente de la porción
fina, que consiste fundamentalmente en la matriz de silica-
to) de los cristales de corindón tipo α más gruesos, que
15 se desean. Una vez concluidos los procesos de lavado y
subsiguiente secado se obtienen tamaños de granos de corin-
dón que corresponden predominantemente a los correspondien-
tes tamaños de cristales primarios del corindón tipo α
en la masa fundida solidificada.

20 Mediante el proceso de lavado que sigue al pro-
ceso de desmenuzamiento y eventualmente al de tratamiento
posterior, los granos se pueden purificar adicionalmente
ahora hasta obtener un contenido residual de por ejemplo
menos de 0,005 % en peso de SiO_2 .

25 El material granulado se somete a un lavado áci-
do, a continuación se libera de los restos de ácidos y se
seca. Ácidos adecuados son ácido clorhídrico y/o ácido -
fluorhídrico.

30 Para el lavado se utiliza convenientemente en
una primera etapa ácido clorhídrico acuoso, por ejemplo -

1 - ácido clorhídrico al 5 % hasta 35 %, tras lo cual sigue
el tratamiento con ácido fluorhídrico acuoso al 5 hasta
10 %.

5 El tratamiento con ácido fluorhídrico se puede
de efectuar de la manera que está descrita en la DT-AS -
1 911 386 . Se puede proceder también de forma análoga en
el tratamiento del material con ácido clorhídrico acuoso,
mezclándose por ejemplo 150 kg del material que se ha de
lavar con 150 litros, por ejemplo, de ácido clorhídrico -
10 acuoso al 18%, y moviéndose esta mezcla lentamente durante
una a tres horas a temperatura ambiente. A continuación
se decanta el ácido y el material granulado se libera del
ácido adherido mediante lavados repetidos con agua lo me-
nos salina posible y mediante decantación, y a continuación
15 se seca.

El corindón preparado según el procedimiento
conforme a la invención presenta una actividad superficial
incrementada en comparación con corindones comparables pre-
parados hasta ahora. Como prueba de esto puede considerarse
20 se una disminución de la temperatura de calcinación densa
de aproximadamente 100 a 150°C en comparación con un corin-
dón de fusión con igual finura de grano pero con mayores
contenidos de impurezas.

El procedimiento según la invención tiene ade-
25 más, entre otras, la ventaja de que se puede regular de for-
ma conveniente y reproducible el tamaño de granos deseado y
el grado de pureza deseado, a saber incluso grados de pure-
za muy elevados de por ejemplo 99,7% de peso y más, sin de-
penden de las materias primas utilizadas o de su grado de
30 pureza.

1 En los ejemplos siguientes se fundieron en
forma habitual las materias primas o mezclas de materias
primas en un horno de arco eléctrico de corriente trifási
ca de 800 KVA, basculante. La masa fundida líquida se -
5 moldeó por colada en moldes de acero fríos con una super-
ficie de base de 120 x 60 cm y un espesor de pared de 60
mm, en forma de una capa de 10 cm y 30 cm de espesor.

Tras el enfriamiento hasta la temperatura
ambiente se desmenuzaron previamente las piezas coladas
10 obtenidas, en trituradoras de mandíbulas y rodillos prime-
ramente hasta menos de 2 mm de grosor. A continuación de
ello, el material de molienda desmenuzado a tamaño grueso,
se trató de manera discontinua durante tres horas en un
molino tubular de 200 cm de longitud, 90 cm de diámetro y
15 33 revoluciones por minuto. En el molino tubular se encon-
traban cada vez 400 kg de material de molienda y 1.000 kg
de bolas de acero de 40 mm de diámetro. El material tra-
tado de esta manera fue lavado a continuación con ácido
clorhídrico al 18% y después de esto con ácido fluorhídri-
co al 10%. (En principio el orden de sucesión de los áci-
20 dos puede ser también el inverso). Mediante lavados múl-
tiples con agua desalinizada se liberó al material del áci-
do y a continuación se secó.

Ejemplo 1

- 25 I Composición química de la alúmina de partida utilizada
para II y III.
- II 2.300 kg de alúmina I se fundieron sin adición de SiO_2 .
Composición química del corindón obtenido tras el des-
menuzamiento y el lavado con HCl y HF.
- 30 III A 2.300 kg de alúmina I se añadieron 34,5 kg de arena

1 de cuarzo (1,5 % en peso de SiO_2). La mezcla se fundió. Composición química del corindón obtenido tras el desmenuzamiento y el lavado con HCl y HF.

5		I	II	III
	SiO_2	0,02 %	< 0,005 %	< 0,005 %
	TiO_2	0,008 %	0,006 %	< 0,001 %
	Fe_2O_3	0,02 %	0,018 %	0,007 %
	CaO	0,1 %	0,08 %	< 0,01 %
10	MgO	0,005 %	0,005 %	0,001 %
	Na_2O	0,28 %	0,26 %	< 0,005 %
	Resto Al_2O_3	99,56 %	99,62 %	99,97 %

15 Al colarse y solidificarse la masa fundida en forma de una capa de 10 cm de espesor resultaron tamaños de cristales primarios del corindón tipo α , medidos con microscópio, de aproximadamente 5 μm a 80 μm , en casos aislados hasta 150 μm ; tamaño medio de cristales primarios al rededor 45 μm .

20 Al colarse y solidificarse la masa fundida en forma de una capa de 30 cm de espesor resultaron tamaños de cristales primarios del corindón tipo α , medidos con microscópio, de aproximadamente 20 μm a 250 μm , en casos aislados hasta 600 μm ; tamaño medio de cristales primarios 115 μm .

25 Ejemplo 2

IV Composición química de la alúmina utilizada para V y VI

V 2.300 kg de alúmina IV se fundieron sin adición de SiO_2

30 Composición química del corindón obtenido tras el desmenuzamiento, y el lavado con HCl y HF.

1 VI A 2.300 kg de alúmina IV se añadieron 73,6 kg de arena de cuarzo (3,2% en peso de SiO_2). La mezcla se fundió. Composición química del corindón obtenido después del desmenuzamiento, y el lavado con HCl y HF.

5

	IV	V	VI
SiO_2	0,02 %	0,005 %	< 0,005 %
TiO_2	0,01 %	0,007 %	< 0,001 %
Fe_2O_3	0,02 %	0,02 %	< 0,005 %
10 CaO	0,06 %	0,05 %	< 0,01 %
MgO	< 0,005 %	< 0,005 %	< 0,001 %
Na_2O	0,54 %	0,51 %	< 0,005 %
Resto Al_2O_3	99,34 %	99,40 %	99,97 %

15

Al determinar los tamaños de cristales primarios del corindón en las capas coladas y solidificadas de 10 cm y 30 cm de espesor resultó frente al ejemplo 1 un desplazamiento hacia diámetros menores, los tamaños medios de los cristales primarios estaban comprendidos aquí entre alrededor de 25 μm y alrededor de 75 μm respectivamente.

20

Ejemplo 3

VII Composición química de la alúmina de partida utilizada para VIII y IX.

25

VIII 2.300 kg de alúmina VII se fundieron sin adición de SiO_2 . Composición química del corindón obtenido tras el desmenuzamiento y el lavado con HCl y con HF.

30

IX A 2.300 kg de VII se añadieron 3,5 kg de arena de cuarzo (0,15 % en peso de SiO_2). La mezcla se fundió, Composición química del corindón obtenido tras el desmenuzamiento y el lavado con HCl y HF.

1

	VII	VIII	IX
SiO ₂	0,03 %	0,006 %	< 0,005 %
TiO ₂	0,005 %	0,004 %	0,003 %
Fe ₂ O ₃	0,03 %	0,03 %	0,01 %
5 CaO	0,02 %	0,01 %	< 0,01 %
MgO	0,006 %	0,005 %	0,001 %
Na ₂ O	0,078 %	0,032 %	< 0,005 %
Resto Al ₂ O ₃	99,83 %	99,91 %	99,96 %

-10

No tuvo lugar ninguna evaluación de los tamaños de los cristales primarios de corindón de las capas coladas y solidificadas de 10 cm y 30 cm de espesor, pues los cristales de corindón rebasaban ya en su mayoría el tamaño de 200 μ m.

15

En el ejemplo presente, al enfriar la masa fundida, se forman cristales primarios de Al₂O₃ tipo α esencialmente mayores, pues la porción de matriz de silicato en esta composición es comparativamente pequeña y por ello el crecimiento de los cristales de corindón choca con pocos obstáculos.

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

-10

1^a.- Procedimiento para la preparación de corindón de fusión por vía eléctrica que se caracteriza por el hecho de que se funde a) alúmina habitual en el comercio con contenidos de álcalis comprendidos entre 0,05 y 0,60 % en peso y contenidos de Al_2O_3 mayores de 95% en peso, b) SiO_2 , por ejemplo arena de cuarzo, así como c) eventualmente álcalis en un horno de arco eléctrico, la masa fundida se enfría y tritura de forma conocida en sí, y por el hecho de que a continuación se separa la fase vítrea formada, por vía mecánica y/o química.

15

20

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, que se caracteriza por el hecho de que se utilizan mezclas de materias primas que contienen SiO_2 en una cantidad tal que corresponde por lo menos a la cantidad de SiO_2 requerida estequiométricamente para fijar el álcali como silicato de metal alcalino.

25

30

3^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1^a ó 2^a, que se caracteriza por el hecho de que las mezclas contienen SiO_2 en una cantidad que corresponde a más de 1 vez hasta 10 veces, preferentemente hasta 5 veces, la cantidad de SiO_2 requerida estequiométricamente,

1 - referido a la cantidad total de álcalis.

4^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1^a a 3^a, que se caracteriza por el hecho de que se utilizan mezclas de arena de cuarzo y alúmina de Bayer que
5 contiene álcalis, con contenidos de álcalis de 0,2 a 0,6 % en peso.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, que se caracteriza por el hecho de que se utilizan mezclas de alúmina/arena de cuarzo, que contienen 0,25 a 3,5 % en
10 peso de SiO₂.

6^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1^a a 3^a, que se caracteriza por el hecho de que se utilizan mezclas con contenidos globales de óxidos de metales alcalinos de más de 0,6 a 5 % en peso, preferente-
15 mente hasta 3% en peso.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, que se caracteriza por el hecho de que las mezclas contienen de más de 3,3 a 15% en peso de SiO₂.

8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 7^a, que se caracteriza por el hecho de que el enfriamiento de la masa fundida se efectúa de manera que resultan cristales de corindón tipo \sphericalangle con un tamaño de granos
20 adecuado.

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, que se caracteriza por el hecho de que la fase vítrea del material enfriado y desmenuzado se separa de los cristales de corindón mediante cribado y/o lavado con ácido clorhídrico acuoso y a continuación mediante lavado con ácido fluorhídrico acuoso y lavado subsiguiente con agua.
25

1

10^a.:- Procedimiento para la preparación de corindón de fusión por vía eléctrica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5

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

Madrid,

21.DIC.1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

10

15

20

25

30

[Handwritten signature]