

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con las leyes que figuran en la presente publicación y según el contenido de la memoria adjunta.

19 ES	11	NUMERO	10 A1
21		467.478	
		FECHA DE PRESENTACION	
		1.3.78	

20 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
658.160 parcial	17.2.76	EE. UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B	455.925
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO PARA PREPARAR UN CUERPO CERAMICO POLICRISTALINO DENSO Y RESISTENTE"		
71 SOLICITANTE (S)		
FORD MOTOR COMPANY (Case US.658.160)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
The American Road, Dearborn, Michigan, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Anil V. Virkar, Mark Miller, Ronald S. Gordon e Ivan B. Cutler		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.387)		

1 Esta solicitud se refiere a métodos para prepara-
rañ cuerpos cerámicos densos y resistentes que contienen
alúmina β'' , que tiene una baja resistividad eléctrica para
la conducción del ión sodio. Más particularmente, esta soli-
5 citud se refiere a métodos para preparar cuerpos policrista-
linos que contienen alúmina β'' , que tienen baja porosidad,
pequeño tamaño de grano, densidad casi igual a la teórica,
baja resistividad eléctrica, alta resistencia mecánica y una
alta resistencia a la degradación por el vapor de agua en con-
10 diciones ambientales. Aún más particularmente, esta soli-
citud se refiere a métodos para preparar cuerpos policrista-
linos que contienen alúmina β'' , que son idealmente adecuados
para uso como separadores de zonas de reacción o electrolit-
tos sólidos en ciertos dispositivos de conversión eléctrica.

15 Entre los óxidos bi- o multimetálicos policrista-
linos que son los más útiles para uso en dispositivos de
conversión eléctrica, particularmente aquellos en que se
emplean metales fundidos y/o sales de metales fundidas co-
mo reaccionantes, se encuentran los de la familia de las
20 alúminas beta, todos los cuales muestran una estructura
genérica fácilmente identificable por difracción de rayos
X. Así, la alúmina de tipo beta, o la alúmina de tipo beta
de sodio, es un material que puede considerarse como una
serie de capas de óxido de aluminio (Al_2O_3) separadas por
25 columnas de cadenas lineales de enlaces Al-O, con iones de
sodio ocupando puntos entre las capas y columnas antes cita-
das. Se describen numerosos materiales policristalinos de
alúmina de tipo beta, que muestran esta estructura crista-
lina genérica, en las siguientes Patentes de los EE.UU.,
30 cuyas descripciones se incorporan aquí como referencia:

1 3.404.035; 3.404.036; 3.413.150; 3.446.667; 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.

5 Entre los numerosos materiales policristalinos de
alúmina de tipo beta descritos en estas patentes, y que
pueden tratarse según los métodos de esta invención, se en-
cuentran los que están modificados por adición de una peque-
ña proporción en peso de iones metálicos que tienen una
valencia no mayor de dos (2), de tal modo que la composición
10 de alúmina de tipo beta modificada comprende una proporción
principal en peso de iones de aluminio y oxígeno, y una
pequeña proporción en peso de iones metálicos en la combina-
ción del retículo cristalino, juntamente con cationes que
emigran en relación con el retículo cristalino como resul-
15 tado de un campo eléctrico, siendo la realización preferida
aquella en que el ión de metal que tiene una valencia no
mayor de dos (2) es o bien litio o magnesio, o una combina-
ción de litio y magnesio. Estos metales pueden estar inclui-
dos en la composición en forma de óxido de litio u óxido
20 de magnesio, o de mezclas de ellos, en cantidades compren-
didas entre alrededor de 0,1 a alrededor de 5 por ciento
en peso, y preferiblemente de alrededor de 0,1 a alrededor
de 1,5 por ciento en peso. Este tipo de alúmina beta modifi-
cada se describe más a fondo en las patentes de los EE.UU.
25 Nos. 3.475.252 y 3.535.163 citadas antes. Tales alúminas
beta estabilizadas con óxido de litio y con óxido de magnesio
son composiciones preferidas para la preparación de cuerpos
de alúmina de tipo beta que demuestran la estructura cris-
talina β ".

30 Los dispositivos de conversión de energía para los

1 que son particularmente útiles los cuerpos policristalinos
densos que contienen alúmina β " de esta invención como
separadores de zonas de reacción o electrolitos sólidos, se
describen con cierto detalle en las patentes antes citadas.
5 En el funcionamiento de estos dispositivos de conversión de
energía, los cationes tales como el sodio de la alúmina β "
o algún otro catión que ha sustituido al sodio parcial o
totalmente, emigran en relación con el retículo cristalino,
como resultados de efectos causados por un campo eléctrico.
10 Así pues, el electrolito cerámico sólido hecho por el proce-
dimiento de esta invención es particularmente adecuado, ya
que proporciona una comunicación catiónica selectiva entre
las zonas anódica y catiónica de reacción de los dispositi-
vos de conversión de energía, y es esencialmente impermea-
15 ble a los reaccionantes fluidos empleados en el dispositivo
cuando los reaccionantes están en estado elemental, de com-
puesto, o aniónico. Entre los dispositivos de conversión de
energía en los que son útiles los materiales cerámicos po-
licristalinos particulares que contienen alúmina β ", se
20 encuentran:

(1) las baterías de pilas en las que se usan oxi-
dantes y reductores electroquímicamente reactivos en con-
tacto con el electrolito sólido o separador de zonas de
reacción, y en lados opuestos de los mismos;

25 (2) los acumuladores en que se emplean oxidantes
y reductores reactivos electroquímicamente reversibles en
contacto con el electrolito sólido o el separador de zonas
de reacción, y sobre lados opuestos de los mismos;

(3) generadores termoeléctricos en los que se man-
30 tiene una diferencia de temperatura y presión entre las zo-

1 nas anódicas y catódicas de reacción y/o entre ánodo y cátodo y un metal alcalino fundido que se convierte en forma iónica, se hace pasar a través de la pared o membrana cerámica policristalina que contiene alúmina β ", y se reconvierte a forma elemental; y

5

(4) pilas electroquímicas regeneradas térmicamente.

10

Una revisión del funcionamiento de estos dispositivos de conversión eléctrica descritos en las patentes antedichas, y detallados ampliamente en la bibliografía, pondrá de manifiesto que el material cerámico conductor empleado en la preparación de tales dispositivos ha de tener una baja resistividad eléctrica, preferiblemente de alrededor de 3 a alrededor de 9 ohm-cm, y una resistencia mecánica tan alta como sea posible, preferiblemente de alrededor de 1.400 kg/cm² a alrededor de 3.500 kg/cm².

15

20

Particularmente los electrolitos sólidos a emplear en la pila de sodio y azufre han de cumplir unos requerimientos estrictos con relación a las propiedades físicas y mecánicas para alcanzar un buen rendimiento y una larga vida de servicio. Las propiedades de resistencia mecánica, por ejemplo, han de ser al menos de 1400 kg/cm², y preferiblemente de hasta 2800-3500 kg/cm², y la resistividad ha de ser incluso de sólo alrededor de 3 a 9 ohm-cm a la temperatura de funcionamiento de la pila. Es deseable, por lo tanto, producir un electrolito cerámico de tan baja resistividad y alta resistencia mecánica por un procedimiento comercialmente práctico.

25

30

Es sabido que las propiedades físicas y mecánicas de los materiales cerámicos dependen de la microestructura

1 y la composición, entre otros parámetros. Es sabido, por ejemplo, que el tamaño de grano ha de ser tan pequeño como sea posible.

5 También es sabido, por los familiarizados con la fabricación de materiales cerámicos policristalinos, que la técnica de prensado en caliente, o sinterización a presión, que permite alcanzar la densificación a menores tem-
10 peraturas, conduce a la formación de materiales de grano fino que son completamente densos (es decir no tienen porosidad). Los materiales cerámicos de esta forma tienen normalmente las más elevadas resistencias mecánicas que pueden conseguirse en un cuerpo policristalino.

15 Los trabajos anteriores han demostrado que pueden conseguirse resistencias a la fractura (obtenidas con muestras en forma de barra en condiciones de carga aplicada en cuatro puntos) de entre 2.100 kg/cm^2 y 2.800 kg/cm^2 en alúmina beta" policristalina que se ha prensado en caliente a 1400°C . y se ha recocido a inferiores temperaturas. Asimismo, se ha observado que en la alúmina β " policris-
20 talina, la resistencia a la fractura empieza a descender rápidamente cuando el mayor tamaño de grano de la distribución de tamaños excede de alrededor de 125 micras. Así pues, para conseguir altas resistencias en alúmina β " poli-
25 cristalina, es esencial que se produzcan microestructuras con pequeños tamaños de grano medios (menos de 10 micras), de modo que en la distribución no haya presente ningún grano de un tamaño de más de alrededor de 125 micras. Aunque los tamaños de grano de tal finura son posibles usando la técnica de prensado en caliente, estos procedimientos son
30 costosos y por lo tanto no son prácticos para producción comercial de números elevados de cuerpos de alúmina β ".

1 Por lo tanto, un objetivo común en la fabricación de cerá-
mica de alúmina β " es conseguir, por una técnica menos
costosa, por ejemplo por sinterización convencional, cuerpos
con microestructuras de grano fino, y por consiguiente altas
5 resistencias mecánicas.

Es sabido, por los expertos en la técnica, que
en un procedimiento de sinterización reactivo tal como el
empleado para obtener alúmina β ", el concomitante creci-
miento exagerado del grano puede depender de la composición,
10 así como de la distribución de fases. Las técnicas anterio-
res de preparación de cerámica conductora de alúmina de
tipo beta, o bien producen materiales de alta resistencias
mecánica y alta resistividad eléctrica, o materiales de ba-
ja resistencia mecánica y baja resistividad eléctrica, en
15 función del tiempo y de la temperatura de sinterización.
Los cuerpos que se han sinterizado a temperaturas superio-
res y durante periodos de tiempo más largos para disminuir
las resistividades, tienden frecuentemente a mostrar una
estructura de grano doble, con granos de tamaño que llega
20 hasta 150 a 200 micras o incluso más. Esta estructura de
grano doble tiene un efecto perjudicial en la resistencia
a la fractura, el módulo elástico y la tenacidad a la frac-
tura del cuerpo sinterizado. Los cuerpos que se han sinteri-
zado a menores temperaturas o durante periodos de tiempo más
25 cortos, por otro lado, aunque muestran un tamaño de grano
pequeño que es deseable para mantener la resistencia mecá-
nica del cuerpo, no muestran la baja resistividad eléctrica
que se desea, posiblemente porque quedan proporciones im-
portantes de alúmina β sin convertirse en la forma crista-
30 lina β ".

1 Se ha desarrollado otra técnica anterior más, en
la que una operación de sinterización rápida a temperatu-
ras de entre 1520 y 1650°C. va seguida de un recocido térmi-
co prolongado (1-40 horas) a temperaturas de entre alrede-
5 dor de 1300°C y alrededor de 1500°C. En este procedimiento
puede producirse una cerámica de Al_2O_3 - β de baja resis-
tividad con un tamaño de grano mucho más fino y una resis-
tencia mecánica razonable. El tratamiento posterior a la
sinterización, normalmente a una temperatura inferior a la
10 usada para la sinterización, da una conversión más comple-
ta en Al_2O_3 - β , y al mismo tiempo reduce el perjudicial
crecimiento excesivo de grano. Esta técnica de sinterización
y recocido se describe en la Patente de EE.UU. 3.903.225,
15 en la que un material cerámico de alúmina beta, después de
sinterizarlo a una temperatura de entre 1500 y 1900°C du-
rante menos de 3 minutos, se somete a un tratamiento tér-
mico a una temperatura de entre 1200°C y 1600°C, pero al
menos 50°C por debajo de la mínima temperatura de sinteri-
zación usada. Este tratamiento térmico dura al menos una
20 hora, pero puede ser de 24 horas o más, y da como resulta-
do una reducción apreciable en la resistividad eléctrica
del material. Aunque esta técnica es una mejora con relación
a los métodos anteriores, es deseable eliminar la necesi-
dad del tratamiento térmico posterior a la sinterización
25 desde el punto de vista del aumento de las velocidades de
producción.

30 Por lo tanto, es un objeto de esta invención pre-
parar materiales cerámicos policristalinos densos que tie-
nen (1) una microestructura fina y más uniforme, y mejores
propiedades de resistencia mecánica, que las que pueden

1 conseguirse por medio del anterior procedimiento de sinteri-
zación más recocido, (2) baja porosidad, y (3) una resisti-
vidad eléctrica, para la conducción del ión sodio a 300°C,
de menos de 9 ohm-cm, sin necesidad de una operación de
5 recocido después de la sinterización.

Otro objeto de esta invención es preparar tal ma-
terial cerámico policristalino denso, de microestructura
fina, alta resistencia mecánica, en el que la resistividad
puede disminuirse aún más por debajo de 9 ohm-cm por medio
10 de una posterior operación de recocido de menos de 1 hora
de duración.

Otro objeto más de esta invención es preparar tal
material cerámico policristalino denso, de microestructura
fina y alta resistencia mecánica, que tiene propiedades
15 comparables a las conseguidas por la costosa técnica de fa-
bricación del prensado en caliente.

Otro objeto más de esta invención es preparar tal
material cerámico policristalino denso, de microestructura
fina y de alta resistencia mecánica, que es esencialmente
20 Al_2O_3 - $\sqrt{3}$ " en una sólo fase, y muy resistente a la degrada-
ción mecánica por vapor de agua en condiciones ambientales.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Los objetos anteriores, así como otros objetos y
fines que se pondrán de manifiesto para los expertos en la
25 técnica, se consiguen por los procedimientos de esta inven-
ción, que se basan en el descubrimiento de que puede conse-
guirse una microestructura más fina y más uniforme en cuer-
pos de alúmina $\sqrt{3}$ " sinterizados si los iones metálicos que
tienen una valencia no mayor de 2, por ej. litio o magnesio,
30 están distribuídos uniformemente en toda la composición de

1 alúmina de tipo beta que ha de sinterizarse. Tal distribución uniforme permite una conversión más eficaz y completa en alúmina β ".

5 Los métodos aquí descritos y reivindicados permiten la fabricación, por sinterización convencional, de cuerpos policristalinos que contienen alúmina β " con una alta conductividad para el ión sodio, que es comparable o superior a la obtenida usando las técnicas anteriores, pero con microestructuras que contienen tamaños de grano mucho más finos (es decir tamaños máximos por debajo de 25-50 micras, y tamaños medios de grano inferiores a 5-10 micras) y, como consecuencia, resistencias a la fractura que son comparables a las conseguidas por prensado en caliente.

15 Así pues, los procedimientos aquí descritos aportan técnicas con las que pueden usarse métodos de sinterización convencionales y rápidos a temperaturas de alrededor de 1600°C, para producir cuerpos cerámicos de alúmina β " de grano fino, con resistencias a la fractura comparables a las conseguidas en materiales prensados en caliente, y con bajas resistividades para el ión sodio (menores o iguales a 9 ohm-cm a 300°C). Las resistencias medias al doblado en ensayo de cuatro puntos del material cerámico de alúmina β " producido por los métodos de esta invención son superiores a 2.100 kg/cm². Cuando las resistencias se miden por rotura de segmentos de pequeño diámetro de tubos de electrolito, pueden alcanzarse valores medios de alrededor de 2.730 kg/cm². Naturalmente, es muy conocido por los expertos en la técnica que la resistencia a la fractura de un cuerpo cerámico depende del método de ensayo. Las resistencias diametrales usando secciones tomadas de tubos

20

25

30

1 son, usualmente, bastante mayores que las resistencias medidas con barras en condiciones de carga en cuatro puntos.

Como se ha discutido antes, los objetivos de esta invención se cumplen por medio de dos procedimientos.

5 Estos procedimientos se describen brevemente a continuación:

I. El primer procedimiento comprende: (a) mezclar alúmina y un compuesto de sodio, tal como carbonato de sodio, con un compuesto de aluminato de litio que tiene la fórmula $\text{Li}_2\text{O}:\text{nAl}_2\text{O}_3$, donde $\text{n}=5$ o más, y preferiblemente de 5 a 11, en cantidades estequiométricamente adecuadas para formar alúmina β por sinterización; (b) calcinar la mezcla a más de unos 1100°C , preferiblemente a unos 1250°C ; (c) formar el cuerpo crudo deseado, y (d) sinterizar a una temperatura superior a unos 1500°C , preferiblemente entre unos 1500 y unos 1600°C , y lo más preferiblemente entre unos 1560°C y 1600°C . Generalmente se consigue una densidad próxima a la teórica y una conversión deseable en alúmina β en menos de unos 10 minutos, y típicamente entre 15 alrededor de uno y alrededor de tres minutos. El cuerpo cerámico sinterizado así obtenido tiene tales valores de densidad, resistencia mecánica, tamaño de grano, resistividad eléctrica y resistencia a la degradación mecánica por el vapor de agua que le hacen ideal para uso como separador de zonas de reacción o electrolito sólido en un dispositivo de conversión de energía.

20
25
30 II. El segundo procedimiento comprende, en breves palabras, (a) preparar una suspensión parcialmente desfloculada de alúmina alfa o beta en una disolución que contiene sales solubles de sodio y litio, siendo los aniones de dichas sales susceptibles de descomposición y/o vaporización.

1 zación a temperaturas inferiores a unos 1300°C, (b) secar
la suspensión para obtener un polvo, (c) calcinar el polvo
resultante a temperaturas inferiores a 1300°C para obtener
un polvo que tiene una composición compatible con la forma-
5 ción de alúmina β " por sinterización, (d) transformar en
crudo, el polvo en un artículo de forma adecuada, y (e) sin-
terizar dicho artículo a temperaturas de más de 1500°C y u-
sualmente alrededor de 1600°C durante al menos un minuto,
y normalmente diez minutos o menos.

10 Como se ha dicho antes, los procedimientos de es-
ta invención eliminan ciertamente la necesidad de un trata-
miento de recocido después de la sinterización, ya que pro-
ducen, directamente después de la sinterización, un cuerpo
cerámico que contiene alúmina β ", con una resistividad
15 eléctrica para la conducción de ión sodio, a 300°C, de 9
ohm-cm o menos, una elevada resistencia mecánica, y una
microestructura de grano fino. Sin embargo, los cuerpos de
alúmina β " sinterizados así producidos pueden someterse
también a un recocido después de la sinterización, general-
20 mente de menos de 1 hora de duración, para reducir más su
resistividad. Contrariamente a la técnica anterior discuti-
da anteriormente, en la que se usan recocidos a baja tempe-
ratura después de la sinterización, de larga duración (es
decir más de 1 hora) para evitar el crecimiento del grano,
25 los procedimientos de la invención permiten efectuar trata-
mientos de recocido a temperaturas más altas (son útiles,
por ej., temperaturas de alrededor de 1475°C a alrededor de
1550°C) sin que ocurra ningún crecimiento perjudicial del
grano. Las temperaturas superiores para el recocido son de-
30 seables para una conversión rápida en alúmina β ", lo que

1 da como resultado una baja resistividad para ión sodio.

Las diversas realizaciones de los métodos de esta invención se comprenderán de modo más completo por medio de la siguiente descripción detallada de la invención.

5

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Más específicamente, la invención que se reivindica en esta solicitud comprende dos métodos alternativos para preparar un cuerpo cerámico policristalino, denso y resistente mecánicamente, de grano fino y que contiene alúmina β ", que tiene una resistividad eléctrica para la conducción de ión sodio de 9 ohm-cm o menos a 300°C. Ambos métodos implican una distribución mejorada o introducción de pequeños constituyentes particularmente Li_2O , en el material de polvo densificado antes de la sinterización. Los métodos de esta invención pueden aplicarse también a composiciones de alúmina β que contienen cantidades diversas de MgO además del Li_2O o en lugar del mismo.

15

20

En el primer método se usa un compuesto de aluminato de litio ($\text{Li}_2\text{O}:\text{nAl}_2\text{O}_3$), en el que n es al menos 5, preferiblemente de 5 a 11 y lo más preferiblemente 5 ó 6, como fuente de litio en la preparación de la mezcla de componentes necesaria para producir alúmina β " por sinterización. Cuando se usa este método, es posible conseguir el producto deseado empleando sólo un tiempo corto de sinterización (por ej. de menos de unos 10 minutos, pero típicamente menos de unos 3 minutos a temperaturas mayores de unos 1500°C, pero preferiblemente entre alrededor de 1560°C y 1600°C) sin necesidad de un tratamiento de recocido posterior a la sinterización.

25

30

Este método de la invención se efectúa típicamen-

1 te como sigue:

(A) Preparación del compuesto $\text{Li}_2\text{O}:\text{nAl}_2\text{O}_3$.

5 (B) Preparación de una mezcla de un compuesto de sodio tal como Na_2CO_3 y de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, seguida de una operación de calcinación a una temperatura de 1200 a 1300°C durante hasta 2 a 3 horas, teniendo dicha mezcla tal composición que, cuando se mezcla con las cantidades apropiadas del $\text{Li}_2\text{O}:\text{nAl}_2\text{O}_3$ descrito en (A) corresponde a una composición consecuente con la formación, por sinterización, de un material cerámico que contiene alúmina /3", ó mezclado de un compuesto de sodio tal como Na_2CO_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y el compuesto de $\text{Li}_2\text{O}:\text{nAl}_2\text{O}_3$ en las cantidades adecuadas para obtener una composición consecuente con la formación de alúmina /3" por sinterización, seguida de una operación de calcinación a una temperatura de 1200 a 1300°C durante 2 a 3 horas.

15 (C) Sinterización del cuerpo crudo formado con la mezcla de polvo preparada como se ha descrito en (B) antes, bien encapsulado o al aire, a temperaturas de entre alrededor de 1560 y 1600°C durante unos tres minutos, de tal modo que el cuerpo crudo que tiene una densidad en estado crudo de al menos el 50% de la densidad teórica de la alúmina /3", se convierte, por sinterización, en un cuerpo cerámico que tiene una densidad de al menos el 90% de la densidad teórica de la alúmina /3".

20

25

30

1 Se acepta que los programas de tiempo y temperatura de sinterización citados anteriormente, aunque los más deseables para una aplicación en producción, son algo flexi-
bles, porque podría usarse un tiempo de sinterización más
5 corto elevando la temperatura de sinterización, o puede necesitarse un tiempo más largo a menor temperatura, sin perjudicar las propiedades del cuerpo cerámico sinterizado que contiene alúmina β ". Esto será evidente para los exper-
tos en la técnica de sinterización de materiales cerámicos.

10 Para la preparación de un compuesto de $\text{Li}_2\text{O}:\text{nAl}_2\text{O}_3$, tal como $\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$, un compuesto de litio, tal como LiNO_3 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pueden, o bien secarse o mezclarse en húmedo en acetona u otro disolvente adecuado, empleando después una
operación de secado en una estufa a una temperatura de 80°C -
15 -100°C . Esta mezcla se calcina después a una temperatura de 1200 a 1300°C durante dos a tres horas, en un crisol de óxido de zirconio cubierto no herméticamente. Aunque aquí se ha usado LiNO_3 , puede usarse cualquier compuesto apropiado de litio, incluyendo, por ejemplo, oxalato de litio,
20 carbonato de litio, hidróxido de litio, etc. La temperatura de calcinación puede estar entre 1100°C y 1400°C . Después, la mezcla calcinada se muele, bien en un molino vibratorio o en un molino de bolas.

25 Para la preparación de la mezcla descrita en (B) anteriormente, pueden mezclarse Na_2CO_3 y α -alúmina para obtener la proporción deseada, de modo que por adición de $\text{Li}_2\text{O}:\text{nAl}_2\text{O}_3$ a esta mezcla puede obtenerse una composición consecuente con la formación de alúmina β ". La mezcla de Na_2CO_3 y α -alúmina se calcina después a una temperatura de
30 alrededor de 1200° a alrededor de 1300°C durante alrededor

1 de dos a tres horas. La mezcla citada de carbonato de sodio
y α - Al_2O_3 que se ha calcinado a 1200-1300°C citada anterior-
mente se mezcla después con la cantidad apropiada de $\text{Li}_2\text{O}:$
5 $n\text{Al}_2\text{O}_3$, para obtener una composición compatible con la for-
mación de alúmina /3" por sinterización. La mezcla en polvo
así preparada está lista para la sinterización.

En un procedimiento alternativo, un compuesto de
sodio tal como Na_2CO_3 se mezcla con α - Al_2O_3 y $\text{Li}_2\text{O}:$
10 $n\text{Al}_2\text{O}_3$ en cantidades adecuadas para obtener una composición com-
patible con la formación de alúmina /3" por sinterización,
y después se calcina a 1200-1300°C durante 2 a 3 horas.

El segundo método de esta invención, un método de
secado por pulverización en suspensión disolución, compren-
de : (1) preparar una suspensión parcialmente desfloculada
15 de alfa o beta alúmina en una disolución que contiene sales
de sodio solubles, tales como carbonato, oxalato de sodio,
nitrato de sodio, sulfato de sodio y nitrito de sodio, así
como otras sales de sodio que son solubles en agua, y sales
de litio tales como nitrato de litio, oxalato de litio,
20 cloruro de litio, así como otras sales de litio que son so-
lubles en agua, siendo los aniones de dichas sales suscepti-
bles de descomposición y/o vaporización a temperaturas in-
feriores a 1300°C, (2) secar la suspensión para obtener un
polvo, (3) calcinar el polvo resultante a temperaturas de
25 menos de 1300°C para obtener un polvo que tiene una compo-
sición compatible con la formación de alúmina /3" por sin-
terización, (4) conformar el polvo crudo en un artículo de
forma adecuada por una técnica tal como, por ejemplo, pren-
sado isostático, (5) sinterizar dicho artículo a temperatu-
30 ras de más de 1500°C, y usualmente de alrededor de 1600°C

1 durante al menos un minuto, y normalmente diez minutos o
menos.

5 Se acepta que el tiempo y la temperatura de sinterización citados anteriormente, aunque son los más deseables para una aplicación en producción, son algo flexibles, ya que
podría usarse un tiempo de sinterización más corto elevando la temperatura de sinterización, o puede requerirse un
tiempo más largo a una temperatura inferior, sin perjudicar a las propiedades del cuerpo cerámico sinterizado que contiene alúmina β ".

10 La técnica anterior de estabilización de suspensiones de alfa alúmina, tal como se ha aplicado al secado por pulverización o el moldeo en barbotina, ha implicado el empleo de agentes desfloculantes para producir suspensiones desfloculadas. Tales estabilizaciones de suspensiones
15 de la técnica anterior han empleado típicamente un ajuste del pH de suspensiones acuosas a entre 3 y 9. También se han usado desfloculantes del tipo polielectrolítico tales como goma arábica y Darvan(R) N.º 7 (R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, Conn.).

20 Lo más deseable es conseguir una suspensión tan concentrada como sea prácticamente posible por secado por pulverización, para los fines de esta invención. Una suspensión altamente concentrada aumenta la velocidad de producción y también reduce el coste de producción por unidad
25 de peso de polvo secado por pulverización. Dos factores que limitan el grado de concentración de la suspensión, que pueden emplearse, son la viscosidad de la suspensión y la tendencia de la suspensión a que haya separación por sedimentación.

30

1 Es importante que un sistema en suspensión según
la presente invención tenga una viscosidad razonablemente
baja, para que pueda bombearse al secador por pulverización.
Ha de ser tan concentrado como sea posible para que sea al-
5 ta la velocidad de producción.

También ha de ser de separación tan lenta que pue-
da bombearse al secador y atomizarse en gotitas sin que
cambie la estequiometría desde el depósito de alimentación
hasta las gotitas.

10 Las técnicas de estabilización de suspensiones de
la técnica anterior son ineficaces en el caso de las sus-
pensiones de alúmina alfa en disoluciones acuosas de alta
concentración iónica. Esto puede comprobarse por los resul-
tados de una serie de ensayos de la efectividad de las téc-
15 nicas de estabilización de suspensiones de la técnica ante-
rior en función de la efectividad de la técnica de la pre-
sente invención.

En esta serie de ensayos se sometieron a ensayo
suspensiones de 60 gramos de alúmina alfa de 1,0 micra, u-
20 sando 0,6 gramos de diversos agentes no iónicos y polielec-
trolíticos (1% con respecto a la alúmina). Las suspensiones,
con o sin tensioactivos, tenían valores de pH de 7,0 a 7,6.
El pH de cada suspensión se ajustó a 6,0 con ácido cítrico
y después a 8,0 con NH_4OH . En todos los casos, la viscosidad
25 se estimó midiendo el tiempo de caída de suspensión en una
pipeta de 10 ml desde una altura de columna de 40 cm a una
altura de columna de 17,5 cm. Estas "viscosidades" se dan
en segundos. Las suspensiones se dejaron también sedimentar
durante 30 minutos, y se midió la altura de la capa transpa-
30 rente formada por encima de la suspensión. El espesor del

1 sedimento formado en el fondo del recipiente se estimó mi-
diendo la profundidad de penetración de una sonda roma que
pesaba 250 gramos. Todas las suspensiones tenían 70 mm de
profundidad en estos experimentos. Los resultados se indican
5 en la Tabla I. Es claramente evidente que sólo el isooctil-
-fenoxi-polietoxi-etanol a pH 8 era eficaz, tanto para impe-
dir la separación de la suspensión como para mantener una
viscosidad de la suspensión razonablemente baja.

En las secciones que siguen, se discuten los méto-
10 dos de esta invención y se ilustran con ejemplos referentes
a la producción de alúmina $\sqrt{3}$ " estabilizada con menos de
uno (1) por ciento en peso de óxido de litio. Sin embargo,
el método de esta invención es de una aplicabilidad mucho
más amplia, ya que podría emplearse en la preparación de
15 cuerpos cerámicos que contienen alúmina $\sqrt{3}$ " estabilizados
con óxido de magnesio u óxidos de magnesio y litio en los
que el magnesio puede introducirse en forma de espinela de
magnesio-aluminio ($MgAl_2O_4$). El secado en suspensión-disolu-
ción (pulverización) puede adaptarse fácilmente a las diso-
20 luciones que contienen sales de magnesio solubles.

En los ejemplos que se citan más adelante en esta
sección, se sinterizan cuerpos crudos encapsulados usual-
mente en un horno de calentamiento por resistencia con en-
rollamiento de molibdeno, con un tubo auxiliar de alúmina
25 cerrado por un extremo.

TABLA I

Estabilización de suspensión en disoluciones
acuosas de alta concentración iónica

Agente (1%)	pH	Viscosidad (seg)	Al cabo de 30 minutos	
			Capa transparente (mm)	Sedimento (mm)
Ninguno	7,58†	⊗	---	---
	6,0	25	16	30
	8,0	25	13	16
Goma arábica	7,00†	No hay flujo	---	---
	6,0	86	11	17
	8,0	67	12	19
Darvan n.º 7 (R.F. Vanderbilt)	7,53†	55	---	---
	6,0	Se para el flujo	14	24
	8,0	45	14	21
Isooctil fenoxi polietoxi etanol	7,30†	48	---	---
	6,0	35	12	12
	8,0	28	12	10
Polietilenglicol de alrededor de 200 de peso mole cular	7,40†	60	---	---
	6,0	53	9	9
	8,0	46	10	16

† Antes de ajustar pH con ácido cítrico ó NH_4OH .

⊗ Variable, 21-35 seg según la historia de la suspensión

Para la sinterización al aire, se usa un horno de paso continuo con elementos de calentamiento de disiliciuro de molibdeno, en el que la velocidad de calentamiento hasta la temperatura de sinterización y de enfriamiento desde ésta se controlan de modo preciso. Estas técnicas de sinterización son muy conocidas en la técnica.

Los ejemplos específicos siguientes sirven para ilustrar las diversas realizaciones de los métodos de esta

1 invención con mayor detalle:

EJEMPLO 1

5 La alúmina α en polvo se seca primero a 800°C durante 2 horas, y se guarda en un desecador inmediatamente después de enfriarla. Se secan nitrato de litio y carbonato de sodio a temperaturas de 120°C y 280°C, respectivamente, y se desecan. Para fines de secado pueden usarse estufas y hornos eléctricos.

10 Para preparar 100 g de $\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$, 25,57 g de LiNO_3 se mezclan con 94,46 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un molino vibratorio. La mezcla está contenida en un crisol de óxido de zirconio tapado de forma no hermética; después se calcina a 1250°C durante dos horas. La difracción de rayos X reveló que el polvo resultante contenía esencialmente cien por cien de $\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$. Para hacer un lote de cien (100) g de alúmina β de una composición de 8,8% en peso de Na_2O , 0,75% en peso de Li_2O , y 90,45% en peso de alfa- Al_2O_3 , 15,05 g de Na_2CO_3 y 13,55 g de $\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$ se mezclan con 77,65 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un molino vibratorio. Dicha mezcla se calcinó a 1250°C durante dos horas en un crisol de óxido de zirconio, y después se molturó en húmedo usando acetona como fluido. Después, se secó el polvo para evaporar la acetona.

25 Se preformaron barras rectangulares en un molde de acero, y se sometieron después a un prensado isostático a 3850 kg/cm^2 . Las barras se tratan en horno de bizcocho a unos 900°C durante 1/2 hora para eliminar por combustión cualquier material volátil que pueda haberse absorbido durante el almacenamiento. Las muestras del horno de bizcocho se encapsularon en tubos de platino y se sinterizaron a

30

1 1585°C y 1600°C durante tiempos de desde 3 minutos a 10
 minutos. Para la sinterización, las muestras se insertaron
 rápidamente en la zona caliente del horno (desde 500°C has-
 ta la temperatura de sinterización en unos 30 segundos), y,
 5 después del tiempo deseado de sinterización, se extrajeron
 de la zona caliente y se llevaron a una región en la que la
 temperatura era de unos 800 a 1000°C. (Los tiempos y las
 temperaturas de sinterización están estimados ligeramente
 por exceso). Después se midieron la densidad y la resisti-
 10 vidad.

Los datos convenientes se dan en la Tabla II.

TABLA II

Sinterización de alúmina β " con $\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$

Composición: 8,8% en peso de Na_2O ; 0,75% en peso
 15 de Li_2O , y 90,45% en peso de Al_2O_3 .

Temperatura de sinteri- zación, °C	Tiempo de sinteriza- ción, min.	Densidad		Resistividad, ohm-cm a 300°C
		g/cc	% de la teórica	
1600	3	3,16	97,0	7,0
1585	10	3,18	97,4	7,4
1585	3	3,19	98,0	7,5

EJEMPLO 2

25 Se mezclaron LiNO_3 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en cantidades apro-
 piadas para producir una composición sobre una base molar
 de " $\text{Li}_2\text{O}:11\text{Al}_2\text{O}_3$ ". La mezcla de LiNO_3 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se calcinó
 a 1250°C durante dos horas en un crisol de óxido de zirconio
 cubierto de un modo no hermético. La mezcla en polvo calci-
 30 nada se molió durante dos horas en un molino vibratorio en

1 un medio ambiente de acetona. La acetona se evaporó después
 en una estufa para producir un polvo seco. La difracción de
 rayos X reveló que el "Li₂O:11Al₂O₃" contenía el compuesto
 5 Li₂O:5Al₂O₃ y α-Al₂O₃. Se mezclaron cantidades adecuadas
 de "Li₂O:11Al₂O₃", Na₂CO₃ y alfa-Al₂O₃ para producir una
 composición de 8,8% en peso de Na₂O, 0,75% en peso de -
 Li₂O y 90,45% en peso de alfa-Al₂O₃. La mezcla citada de los
 ingredientes anteriores se calcinó a 1250°C durante dos
 10 horas en un crisol de óxido de zirconio cubierto de modo
 no hermético. El polvo se molturó después durante dos ho-
 ras en un molino vibratorio. Se preformaron barras rectan-
 gulares en un molde de acero, y después se sometieron a
 prensado isostático a 3.850 kg/cm². Las barras se sometieron
 a la acción de un horno de bizcocho a 900°C durante 1/2 ho-
 15 ra para eliminar por combustión cualquier material volátil
 que hubiera podido absorberse durante el almacenamiento.
 Las muestras de horno de bizcocho se encapsularon en tubos
 de platino y se sinterizaron a 1600°C durante 3 a 4 minu-
 20 tos, por un procedimiento idéntico al descrito en el Ejem-
 plo 1. Se midieron la resistividad y la densidad después de
 la sinterización. Los datos se dan en la Tabla III.

TABLA III

Sinterización de alúmina β" (8,8% en peso de Na₂O, 0,75%
 en peso de Li₂O, 90,45% en peso de α-Al₂O₃) con "Li₂O:11Al₂O₃".

Temperatura de sinteri- zación, °C	Tiempo de sinteriza- ción, min.	Densidad		Resistividad, ohm-cm a 300°C
		g/cc	% de la teórica	
1600	3	3,20	98,1	No se determinó
1600	3	3,18	97,5	7,3
1600	4	3,20	98,1	7,2

EJEMPLO 3

Se hicieron cuerpos cerámicos no cocidos de 8,8% en peso de Na_2O , 0,75% en peso de Li_2O , y 90,45% en peso de alfa- Al_2O_3 , usando $\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$ como fuente de litio, como se ha descrito en el Ejemplo 1. Probetas en forma de barra prensadas isostáticamente a 3.850 kg/cm^2 se calentaron a 400°C para eliminar el aglutinante por combustión. Las probetas tenían una densidad en crudo de 63% de la densidad teórica de la alúmina beta" (se considera que la densidad teórica de alúmina /3" es de $3,26 \text{ g/cc}$) Estas probetas se colocaron en una naveta de platino y se arrastraron a diversas velocidades a través de un horno tubular calentado con elementos de calefacción super Kanthal hasta 1590°C . El horno tenía una longitud de zona caliente de alrededor de 15,2 cm. Se midieron la densidad y la resistividad eléctrica a 300°C de todos los cuerpos cerámicos que contenían alúmina /3" sinterizados por un método de paso continuo sin encapsulación alguna. Los datos apropiados se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV

Sinterización por paso continuo al aire de alúmina /3" de composición 8,8% en peso de Na_2O , 0,75% en peso de Li_2O y 90,45% en peso de Al_2O_3 , hecha usando $\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$ como fuente de litio.

Velocidad de paso (cm/min)	Densidad		Resistividad a 300°C , ohm-Cm	Tiempo de sinterización (a 1590°C), min
	g/cc	% de la teórica		
5,33	3,25	99,7	8,2	2,9
7,62	3,24	99,4	8,7	2,0
10,16	3,25	99,7	8,9	1,5

EJEMPLO 4

1 A cuerpos cerámicos que contenían alúmina β ",
sinterizados durante tiempos cortos (1-10 minutos) como
se ha descrito en los ejemplos 1 a 3, se les dió un trata-
5 miento de recocido a varias temperaturas y durante diversos
tiempos. Las muestras eran de una composición nominal de
8,8% en peso de Na_2O , 0,75% en peso de Li_2O y 90,45% en
peso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Algunas de las muestras se prepararon co-
mo se ha descrito en los ejemplos 1 y 2 pero usando " $\text{Li}_2\text{O}:-$
10 $6\text{Al}_2\text{O}_3$ " como fuente de litio, que se produjo de modo simi-
lar que el $\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$ y el " $\text{Li}_2\text{O}:11\text{Al}_2\text{O}_3$ " y contenía una
mezcla del compuesto $\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En algunos de
los cuerpos cerámicos que contenían alúmina β ", la resis-
tencia mecánica se midió por doblado en ensayo de cuatro
15 apoyos en barras con una anchura de unos 1,02 cm, y una
separación interior entre puntos de carga de 0,95 cm, en
aire ambiente, a una velocidad de deformación de 0,05 cm/min
en un aparato de ensayos universal Instron. Las densidades,
resistividades a 300°C (eléctricas), la resistencia mecáni-
ca y las microestructuras se resumen en la Tabla V para
20 todos los cuerpos cerámicos preparados por las técnicas
descritas en los ejemplos 1 a 3 y recocidos posteriormente.

EJEMPLO 5

Para examinar el efecto del vapor de agua sobre
25 la posible degradación mecánica de la alúmina β ", se fa-
bricaron cuerpos cerámicos que contenían alúmina β " por
los procedimientos descritos en los ejemplos 1 y 2, des-
pués se sometieron a un tratamiento de recocido según se
ha descrito en el ejemplo 4. Se usó " $\text{Li}_2\text{O}:6\text{Al}_2\text{O}_3$ " como fuen-
30 te de litio. En un conjunto de experimentos, las probetas
sinterizadas y recocidas de composición 8,6% en peso de

1 Na_2O , 0,7% en peso de Li_2O y 90,7% en peso de Al_2O_3 se
almacenaron en un ambiente de cien (100) por ciento de hu-
medad relativa a 25°C, durante hasta 140 horas. La historia
del tratamiento y los cambios de resistividad a 300°C se
5 resumen en la Tabla VI. En este conjunto de experimentos,
las probetas se sacaron de la cámara de ensayo de humedad
cada 20 horas para hacer medidas de resistividad eléctrica.
Los datos de resistividad eléctrica dados en la Tabla VI
son después de un almacenamiento de 140 horas. Los datos
10 de resistencia mecánica se obtienen después del ensayo de
humedad, así como con algunas probetas testigo antes del
ensayo.

EJEMPLO 6

15 Se prepararon cuerpos cerámicos que contenían alú-
mina $\sqrt{3}$ ", de composición 8,8% en peso de Na_2O , 0,75% en
peso de Li_2O y 90,45% en peso de Al_2O_3 , por las técnicas
descritas en los ejemplos 1 y 2, por encapsulación en pla-
tino. La sinterización se realizó a 1587°C durante 1,5-2
minutos. Los cuerpos cerámicos citados, en forma de barras,
20 se recocieron después encapsulando un polvo de la composi-
ción citada durante dos días a 1250°C, dos días a 1330°C y
durante tres días a 1350°C. Las barras citadas se almace-
naron en cámaras de una humedad relativa del 100% a 25°C.
Las barras se almacenaron a una humedad relativa de 100%
25 durante hasta siete días sin interrupción.

TABLA V

Propiedades de $Al_2O_3/3''$ sinterizada y recocida usando $Li_2O:5Al_2O_3$ como fuente de óxido de litio

Composición	Fuente de litio	Temperatura de sinterización °C	Tiempo de sinterización (minutos)	Densidad	Temp. de recocido (°F)	Tiempo de recocido (horas)	Micropestructura tamaño de grano (micras)	Resistividad a 300°C (ohm-cm)	Resistencia kg/cm ²	Técnica de sinterización.
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:5Al_2O_3$	1600	3	3,16	1550	1	Grano fino no tamaño máx 40 micras. Tipo camente Pullex. Granos pequeños < 10 micras	4,1	N.D.	Discont. en platino
0,75% en peso Li_2O	"	1585	10	3,18	1500	1	Igual que la anterior pero menos granos grandes, y li-mitados a 30 micras	4,3	N.D.	Igual que anterior
90,45% en peso Al_2O_3	"	1585	3	* N.D.	1550	1	N.D.	N.D.	1764	Igual que anterior
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:11Al_2O_3$	1600	3	3,20	1550	2	Igual que la anterior	4,0	N.D.	Discont-en platino
0,75% en peso Li_2O	"	1600	3	3,18	1550	2	Granos grandes de menos de 30	4,3	N.D.	"

TABLA V

Propiedades de $Al_2O_3/3''$ sinterizada y recocida usando Li_2O

Composi ción	Fuente de litio	Temperatura de sinteri- zación °C	Tiempo de sinteriza ción (minutos)	Densi- dad	Temp. de reco cido (°C)	Tiem reco (hor
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:5Al_2O_3$	1600	3	3,16	1550	
0,75% en peso Li_2O	"	1585	10	3,18	1500	
90,45% en peso Al_2O_3	"	1585	3	* N.D.	1550	
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:11Al_2O_3$	1600	3	3,20	1550	
0,75% en peso Li_2O	"	1600	3	3,18	1550	

TABLA V

y recocida usando $\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$ como fuente de óxido de litio

nsi- d	Temp. de reco cido (°C)	Tiempo de recocido (horas)	Microes- tructura Tamaño de grano (micras)	Resisti- vidad \bar{a} 300°C (ohm-cm)	Resis- tencia kg/cm ²	Técnica de sin- terización. Sinterización discontinua vs abierta al aire en sistema de paso
3,16	1550	1	Grano fi- no tamaño máx 40 mi- cras. Tipi- camente Punlex. Granos pe- queños <10 micras	4,1	N.D.	Discont. en platino
3,18	1500	1	Igual que la anterior pero menos granos gran- des, y li- mitados a 30 micras	4,3	N.D.	Igual que anterior
N.D.	1550	1	N.D.	N.D.	1764	Igual que anterior
3,20	1550	2	Igual que la anterior	4,0	N.D.	Discont-en platino
3,18	1550	2	Granos grandes de menos de 30	4,3	N.D.	"

TABLE V (Cont.)

90,45% en peso Al_2O_3	"	1600	4	3,20	1570	1	Grano pequeño < 10 μm	4,6	N.D.	"
"	"	1600	5	3,24	1500	1	"	N.D.	2023	"
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:5Al_2O_3$	1585	3	3,19	sin recobido	-	Grano fino < 5 μm	7,5	1764	Discont - en platino
0,75% en peso Li_2O	"	1585	3	3,19	1500	1	N.D.	4,7	1456	"
90,45% en peso Al_2O_3										
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:5Al_2O_3$	1590	2,9	3,25	1450	11	N.D.	3,3-3,9	N.D.	Al aire-Sistema de paso
0,75% en peso Li_2O	"	1590	2,0	3,24	1450	11	N.D.	3,3-3,9	N.D.	"
90,45% en peso Al_2O_3	"	1590	1,5	3,25	1450	11	N.D.	3,3-3,9	N.D.	"
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:6Al_2O_3$	1560	5	3,18	sin recobido	-	Grano fino < 5 μm	7,4	N.D.	Discont - en platino
0,75% en peso Li_2O	la misma muestra	1560	5	3,18	1460	1/4	N.D.	6,1	N.D.	"
90,45% en peso Al_2O_3	la misma muestra	1560	5	3,18	1460	1/2	N.D.	5,5	N.D.	"
	la misma muestra	1560	5	3,18	1460	1-2/3	N.D.	5,2	N.D.	"
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:6Al_2O_3$	1587	4	3,22	1420	2	Granos grandes de 20-40 micras pequeños menores de 10 micras	3,4	1820	Discont - en platino
0,75% en peso Li_2O										

TABLA V (Cont.)

90,45% en peso Al_2O_3	"	1600	4	3,20	1570	
	"	1600	5	3,24	1500	
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:5Al_2O_3$	1585	3	3,19	sin reco cido	
0,75% en peso Li_2O	"	1585	3	3,19	1500	
90,45% en peso Al_2O_3						
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:5Al_2O_3$	1590	2,9	3,25	1450	1
0,75% en peso Li_2O	"	1590	2,0	3,24	1450	1
90,45% en peso Al_2O_3	"	1590	1,5	3,25	1450	1
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:6Al_2O_3$	1560	5	3,18	sin reco cido	
0,75% en peso Li_2O	la misma muestra	1560	5	3,18	1460	1
90,45% en peso Al_2O_3	la misma muestra	1560	5	3,18	1460	1
	la misma muestra	1560	5	3,18	1460	1
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:6Al_2O_3$	1587	4	3,22	1420	
0,75% peso Li_2O						

TABLA V (Cont.)

20	1570	1	Grano pequeño < 10 μm	4,6	N.D.	"
24	1500	1	"	N.D.	2023	"
19	sin reco cido	-	Grano fino < 5 μm	7,5	1764	Discont - en platino
19	1500	1	N.D.	4,7	1456	"
25	1450	11	N.D.	3,3-3,9	N.D.	Al aire-Sistema de paso
24	1450	11	N.D.	3,3-3,9	N.D.	"
25	1450	11	N.D.	3,3-3,9	N.D.	"
18	sin reco cido	-	Grano fino < 5 μm	7,4	N.D.	Discont - en platino
18	1460	1/4	N.D.	6,1	N.D.	"
18	1460	1/2	N.D.	5,5	N.D.	"
18	1460	1-2/3	N.D.	5,2	N.D.	"
22	1420	2	Granos grandes de 20-40 micras pequeños meno- res de 10 micras	3,4	1820	Discont - en platino

TABLA V (Cont.)

90,45% en peso Al_2O_3	"	1587	2	3,22	1360	
8,8% en peso Na_2O	$Li_2O:6Al_2O_3$	1587	1,5-2	3,20	1250	4
0,75% en peso Li_2O					1330	4
90,45% en peso Al_2O_3					1350	7

* N.D. No se determinó

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

TABLA VI

Resistencia de mater. cerámicos de $Al_2O_3/3"$ a la degradación mecánica en ambiente húmedo				
Fuente de litio: $Li_2O:6Al_2O_3"$				
Historia de tratamiento Microestructura	Resistividad a 300°C (ohm-cm)		Resistencia (kg/cm ²)	
	Antes del ensayo de humedad	Al cabo de 140 h. a 100% de H.R.	Antes del ensayo de humedad	Al cabo de 140 h. a 100% de H.R.
Sinterización: 1585°C/10 minutos Recocido: 1350°C/10 horas				
Algunos 50 μ a mayoría 10 μ	4,54	4,68	-	1827
nr 1		* N.D.	1897	-
nr 2	4,62	4,69	-	2023
nr 3	4,52	N.D.	-	1967
nr 4	4,48			

TABLA VI

Resistencia de mater. cerámicos de $Al_2O_3/3''$ a la degrad		
Composición: 8,6% Na_2O - 0,7% Li_2O - 90,7% Al_2O_3		
Historia de tratamiento Microestructura	Resistividad a 300°C (ohm-cm)	
	Antes del ensayo de humedad	Al cabo de 140 h. a 100% de H.R.
Sinterización: 1585°C/10 minutos Recocido: 1350°C/10 horas		
Algunos 50 μ nº 1	4,54	4,68
a mayoría 10 μ nº 2	4,62	* N.D.
nº 3	4,52	4,69
nº 4	4,48	N.D.

TABLA VI

$\text{Li}_2\text{O}/3$ " a la degradación mecánica en ambiente húmedo

Fuente de litio: " $\text{Li}_2\text{O}:6\text{Al}_2\text{O}_3$ "

cm) Resistencia (kg/cm^2)

Al cabo de 140 h. a 100% de H.R.	Antes del en- sayo de humedad	Al cabo de 140 h. a 100% de H.R.
4,68	-	1827
* N.D.	1897	-
4,69	-	2023
N.D.	-	1967

TABLA VI (Continuación)

Sinterización : 1590°C/5 minutos Recocido: 1500°C/1 hora 1350°C/10 horas Menos de 10 μ	nr 1	5,01	5,11	-	2233
	nr 2	5,01	5,12	-	-
	nr 3	4,90	N.D.	2359	-
	nr 4	4,81	N.D.	2352	-
Sinterización 1585°C/20 minutos Recocido: 1350°C/10 horas Alguna 20 μ la mayoría, 10 μ	nr 1	5,05	N.D.	-	-
	nr 2	5,04	5,40	-	1512
	nr 3	4,62	5,99	1421	-
	nr 4	4,71	N.D.	-	1953

* N.D. No se determinó

TABLA VI (Continu

Sinterización : 1590°C/5 minutos Recocido: 1500°C/1 hora 1350°C/10 horas			
Menos de 10 μ	nº 1	5,01	5,11
	nº 2	5,01	5,12
	nº 3	4,90	N.D.
	nº 4	4,81	N.D.
Sinterización 1585°C/20 minutos Recocido: 1350°C/10 horas			
Alguna 20 μ la mayoría, 10 μ	nº 1	5,05	N.D.
	nº 2	5,04	5,40
	nº 3	4,62	5,99
	nº 4	4,71	N.D.

* N.D. No se determinó

TABLA VI (Continuación)

5,11	-	2233
5,12	-	-
N.D.	2359	-
N.D.	2352	-
N.D.	-	-
5,40	-	1512
5,99	1421	-
N.D.	-	1953

1 Las medidas de resistencia mecánica se efectuaron con barras, una vez sometidas a la humedad en una atmósfera ambiente; a una velocidad de deformación de 0,05 cm/min, siendo la distancia exterior entre apoyos de carga 5 de 3,49 cm, la distancia interior 0,95, el espesor de la muestra de alrededor de 0,25 cm, y la anchura de la muestra de alrededor de 1,02 cm, en una máquina Instron de ensayo universal. Los datos adecuados se presentan en la Tabla VII.

TABLA VII

10 Resistencia de materiales cerámicos de β -Al₂O₃ a la degradación mecánica en un ambiente húmedo (110% de H.R.)

Nº de días a H.R. de 100%	Resistencia, kg/cm ² (promedio de al menos tres muestras)	Resistividad a 300°C, ohm-cm
0	2.051	3,23
1 día	2.352	4,51
2 días	2.107	4,14
3 días	1.862	4,65
4 días	2.191	6,04
7 días	2.107	5,41

15
20
25 Las propiedades de la Tabla VII demuestran mejoras con relación a la técnica anterior, que reivindican, en la patente de los EE.UU. nº 3.765.915, que sólo resiste a la degradación mecánica por el vapor de agua las composiciones del intervalo: Li₂O: 0,7-1,5% en peso. Na₂O: 8,3-8,9% en peso; y MgO: 0,5-2,0% en peso.

30 EJEMPLO 7

1 Se prepararon cuerpos cerámicos crudos, de composición 8,8% en peso de Na_2O , 0,75% en peso de Li_2O y 90,4% en peso de Al_2O_3 , como se ha descrito en el ejemplo 1. Probetas en forma de barra prensadas isostáticamente a 3.850 kg/cm^2 se calentaron a 400°C para eliminar el aglutinante por combustión. Las probetas se encerraron en un tubo de alúmina $\frac{1}{3}$ " de densidad 3,15 g ó más, que tenía una cantidad ligeramente superior de óxido de sodio. Se insertó en el extremo abierto, sin apretar, un tapón hecho de alúmina $\frac{1}{3}$ " para minimizar la pérdida de Na_2O volátil durante la sinterización. El tubo de alúmina $\frac{1}{3}$ " con las probetas se hizo pasar a través del horno, cuya zona caliente estaba a una temperatura de 1590°C . En la Tabla VIII se dan los datos correspondientes.

15 Naturalmente, hay que advertir que pueden conseguirse resultados comparables a los de la Tabla VIII encapsulando las probetas en un lecho de polvo cuya composición sea similar a las probetas que experimentan la densificación.

20 TABLA VIII

Sinterización de materiales cerámicos de Al_2O_3 - $\frac{1}{3}$ " por encapsulación en tubos de Al_2O_3 - $\frac{1}{3}$ ".

25

Método de encapsulación	Velocidad de paso (cm/min.)	Tiempo a 1590°C (min)	Densidad g/cc	Resistividad a 300°C ohm-cm
alúmina $\frac{1}{3}$ "	5,3	2,9	3,25	6,8
"	7,6	2,0	3,24	8,7
"	10,2	1,5	3,23	8,7

EJEMPLO 8

1 Empleado igual composición y los mismos procedi-
mientos descritos en el ejemplo 7, se efectuaron algunos
experimentos encapsulando probetas en un tubo de cocción de
5 alúmina β (es decir $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$). La sinterización a
1600°C durante 30 minutos produjo un material cerámico con
una resistividad de 4,4 ohm-cm a 300°C. Los tubos de alúmina
/ β son igual de eficaces que los tubos refractarios de alú-
mina β " para impedir la evaporación de óxido de sodio du-
10 rante la sinterización.

EJEMPLO 9

Se mezclaron Na_2CO_3 , LiNO_3 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las canti-
dades adecuadas para producir, tras una calcinación, una
mezcla de composición 8,8% de Na_2O , 0,75% de Li_2O , y 90,45%
15 de Al_2O_3 (en peso). La mezcla citada, a la que se alude
como polvo sin convertir, se preparó por calcinación a
1000°C durante 2 horas, y constaba de α -alúmina y los alu-
minatos de sodio y litio. El análisis por rayos X indicó
que el polvo sin convertir no contenía nada de alúmina -
20 β ni β ".

Se preparó una segunda mezcla de la misma compo-
sición calcinando cantidades adecuadas de Na_2CO_3 , LiNO_3 y
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1250°C durante 2 horas, para producir un polvo
parcialmente convertido que contenía alúmina β y β ". Este
25 tipo de polvo es típico de la técnica anterior. Los análi-
sis con rayos X del polvo parcialmente convertido indicaron
que contenía aproximadamente 40% de alúmina β ".

Se preparó una tercera mezcla de la misma compo-
sición por un método idéntico al descrito en el Ejemplo 1.

30 Se preformaron barras rectangulares de las tres

1 mezclas (sin convertir, parcialmente convertida, y una que
contenía $\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$) por prensado isostático a 3850 kg/cm^2 .
Las barras se sometieron a la acción del horno de bizcocho
5 a 900°C , antes de sinterizarlas por encapsulación en plati-
no a 1600°C , durante cinco minutos (5). Después de la sinteri-
zación, se midieron las resistividades para el ión sodio
a 300°C , y se efectuó un examen microestructural de los
10 cuerpos preparados con las tres mezclas en polvo. En la
Tabla IX se da un resumen de las resistividades, caracterís-
ticas microestructurales y condiciones de tratamiento de
estos tres polvos.

Como puede verse en la Tabla IX, la resistividad
más baja se logró en el material cerámico tratado con el
aluminato de litio zeta ($\text{Li}_2\text{O}:5\text{Al}_2\text{O}_3$), mientras que la re-
15 sistividad más elevada se encontró en el material cerámico
obtenido a partir del polvo sin convertir.

La resistividad del material cerámico preparado
a partir del polvo parcialmente convertido era semejante
a la del tratado a partir del aluminato zeta, pero tenía una
20 microestructura con estructura de grano mucho más gruesa.

La naturaleza de las distribuciones de tamaños
de grano en cuerpos cerámicos sinterizados preparados a
partir de los polvos parcialmente convertido y tratado a
partir de aluminato zeta se muestra en la figura 1. En la
25 alúmina β " preparada a partir de polvos parcialmente con-
vertidos que son típicos de la técnica anterior, en la dis-
tribución de tamaños de grano se presentan granos de hasta
160 micras al cabo de 8-15 minutos de sinterización a 1600°C .
Sin embargo, en el material cerámico tratado con aluminato
30 zeta, los granos mayores son de solo 20-25 micras después

1 de procesos de sinterización semejantes.

5 El tratamiento de recocido (véase Tabla X) a 1550°C (1 hora) dió como resultado una nueva reducción de la resistividad de la cerámica de alúmina β " preparada a partir de los tres tipos de polvo. Después del recocido, la cerámica tratada con aluminato zeta seguía teniendo la menor resistividad (unos 4 ohm-cm a 300°C), mientras que el cuerpo procesado a partir de polvos sin convertir tenía la resistividad más elevada (unos 5 ohm-cm). Las microestructuras son marcadamente diferentes para los tres estados después del recocido. En los cuerpos cerámicos obtenidos a partir de los polvos sin convertir y los parcialmente convertidos, tuvo lugar un exagerado crecimiento del grano, muy extendido, durante el recocido a alta temperatura. Había presentes granos de hasta 150 a 300 micras en las distribuciones de tamaños de grano. De trabajos anteriores sobre la fractura de alúmina β " policristalina densa, podría deducirse que la resistencia a la fractura de este material recocido a 1550°C estaría muy por debajo de 1400 kg/cm².

10

15

20

25

30

Por el contrario, la microestructura de grano fino que se produjo en la cerámica tratada a partir de aluminato zeta tras la sinterización se conservó después del recocido a alta temperatura (1550°C). Así pues, es evidente que los materiales cerámicos tratados con aluminato zeta pueden sinterizarse y/o recocerse a temperaturas relativamente altas (más de 1500°C), lo que es deseable desde el punto de vista de la conversión en alúmina β ", y por lo tanto de la reducción de conductividad. Este tratamiento a alta temperatura puede efectuarse sin que se de ningún crecimiento perjudicial de grano que pudiera perjudicar a la resistencia

1 a la fractura.

5 Para ilustrar el efecto de la microestructura en la resistencia a la fractura, se fabricaron tubos electrolíticos de alúmina β " de composición similar a partir de los polvos sin convertir, parcialmente convertido, y tratado con aluminato zeta. Estos tubos (1,5 cm de diámetro exterior) se sinterizaron por encapsulación en platino a temperaturas de entre 1550°C y 1585°C durante tiempos de entre 5 y 10 minutos, y se recocieron durante períodos de tiempo de entre 1 y 25 horas a temperaturas de entre 1400 y 1475°C. Los tiempos y temperaturas particulares de cada tipo de polvo se resumen en la Tabla XI. Este recocido a temperaturas bastante menores de 1550°C (Tabla X) permite la posterior conversión en alúmina β " (es decir resistividades más bajas) sin que haya ningún crecimiento adicional del grano más que el ocurrido durante la operación de sinterización. Así pues, la resistencia a la fractura de los materiales cerámicos de alúmina β " preparados a partir de polvos no convertidos y parcialmente convertidos y recocidos a 1400°C sería mejor que la de los recocidos a 1550°C (Tabla X). En la Tabla XI se resumen las resistencias diametrales a la fractura, en muestras de tubo electrolítico de alúmina β ", para cerámica recocida a 1400°C y preparada con polvos de la técnica anterior sin convertir y parcialmente convertidos.

10

15

20

25

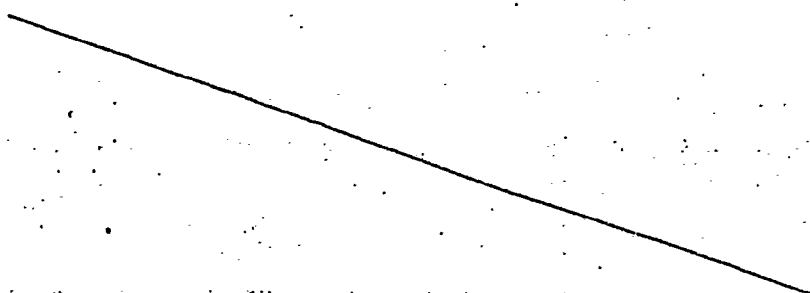


TABLA IX

Sinterización de polvos sin convertir, parcialmente convertidos, y tratados con aluminato zeta

Tipo de polvo % / 3 "	Distribución de óxido de litio	Temp. de sinterización °C	Tiempo de sinterización (min.)	Resistividad a 300°C (ohm-cm)	Microestructura
Sin convertir (calcínación a 1000°C 2 h.)	0 Deficiente	1600	5	10,0-15,0	Matriz de granos finos con muchos granos grandes de ~ 100-200 micras
Parcialmente convertidos (calcínación a 1250°C 2h.)	~ 40 Aceptable	1600	5	7,0-8,0	Matriz de grano fino con granos de hasta ~ 160 micras
Proceso zeta (Li ₂ O:5Al ₂ O ₃)	~ 65 Buena	1600	5	7,0-7,5	Estructura de grano fino, la mayoría de los granos, de menos de 5-10 micras, con algunos de hasta 25 micras

TABLA IX

Sinterización de polvos sin convertir, parcialmente convertidos y proceso zeta con aluminato zeta

Tipo de polvo % /3 "	Distribución de óxido de litio	Temp. de sinterización °C	Tiempo de sinterización
Sin convertir (calcinación a 1000°C 2 h.)	0 Deficiente	1600	5
Parcialmente convertidos (calcinación a 1250°C 2h.)	~ 40 Aceptable	1600	5
Proceso zeta (Li ₂ O:5Al ₂ O ₃)	~ 65 Buena	1600	5

TABLA IX

convertir, parcialmente convertidos, y tratados
to zeta

sinte- 2C	Tiempo de sinte- rización (min.)	Resistividad a 300°C (ohm-cm)	Microestructura
	5	10,0-15,0	Matriz de granos finos con muchos granos grandes de ~ 100-200 micras
	5	7,0-8,0	Matriz de grano fino con granos de hasta ~ 160 micras
	5	7,0-7,5	Estructura de grano fino, la mayoría de los granos, de menos de 5-10 micras, con algunos de hasta 25 micras

TABLA X

Recocido de polvos sin convertir, parcialmente convertidos y tratados con aluminato zeta

Tipo de polvo	Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de recocido (horas)	Resistividad a 300°C (ohm-cm)	Microestructura
Sin convertir	1550	1	5,0	Estructura doble con granos de hasta 300 micras
Parcialmente convertido	1550	1	4,8	Razonablemente uniforme, con granos grandes de hasta 150-200 micras
Proceso zeta	1550	1	4,0	Grano fino: tamaño medio, menos de 5-10 micras. Los granos mayores, hasta 25-30 micras

TABLA X

Recocido de polvos sin convertir, parcialmente
aluminato zeta

Tipo de polvo	Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de recocido (horas)	Res: a 30 (cl)
Sin convertir	1550	1	
Parcialmente convertido	1550	1	
Proceso zeta	1550	1	

TABLA X

convertir, parcialmente convertidos y tratados con aluminato zeta

Tipo de óxido (micras)	Resistividad a 300°C (ohm-cm)	Microestructura
1	5,0	Estructura doble con granos de hasta 300 micras
1	4,8	Razonablemente uniforme, con granos grandes de hasta 150-200 micras
1	4,0	Grano fino: tamaño medio, menos de 5-10 micras. Los granos mayores, hasta 25-30 micras

TABLA II

Resistencia de mat. cerámicos de alúmina /3^o preparados a partir de polvos no convertidos, parcialmente convertidos, y tratados con aluminato zeta

Tipo de polvo	Composición	Temperatura de sinterización (°C)	Tiempo de sinterización (min)	Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de recocido (horas)	Resistencia a la fractura (kg/cm ²)	Intervalo (kg/cm ²)
Sin convertir	8,8% Na ₂ O-	1550	5	1400	25	1596	1190-1750
	0,75% Li ₂ O						
Sin convertir	8,8% Na ₂ O-	1550	5	NO RECOCIDO		1575	1190-1750
	0,75% Li ₂ O						
Parcialmente convertido	8,8% Na ₂ O	1585	7	1400	8	1680	1190-2100
	0,75% Li ₂ O						
Tratado con aluminato zeta	8,85% Na ₂ O	1585	5-10	1475	1	2660	1890-3710
	0,75% Li ₂ O						

TABLA XI

Resistencia de mat. cerámicos de alúmina /3" prep
no convertidos, parcialmente convertidos, y
nato zeta

Tipo de polvo	Composición	Temperatura de sinteriza- ción (°C)	Tiempo de sinteriza- ción (min)	Temper de rec °C
Sin con- vertir	8,8% Na ₂ O- 0,75% Li ₂ O	1550	5	140
Sin con- vertir	8,8% Na ₂ O- 0,75% Li ₂ O	1550	5	NO REC
Parcial- mente con- vertido	8,8% Na ₂ O 0,75% Li ₂ O	1585	7	140
Tratado con alumi- nato zeta	8,85% Na ₂ O 0,75% Li ₂ O	1585	5-10	147

TABLA XI

de alúmina /3" preparados a partir de polvos
ante convertidos, y tratados con alumi-

tiempo de enteriza- ción (min)	Temperatura de recocido °C	Tiempo de recocido (horas)	Resistencia a la fractu- ra (kg/cm ²)	Intervalo (kg/cm ²)
5	1400	25	1596	1190-1750
5	NO RECOCIDO		1575	1190-1750
7	1400	8	1680	1190-2100
5-10	1475	1	2660	1890-3710

1 Tal como se esperaba, se consiguieron resisten-
cias mecánicas superiores (unos 1.540 kg/cm^2) con el re-
cocido a menor temperatura. Sin embargo, estas resisten-
5 cias son notablemente inferiores a las obtenidas con tu-
bo electrolítico obtenido con aluminato zeta (unos 2.660
 kg/cm^2). Las altas resistencias mecánicas observadas en
la cerámica tratada con aluminato zeta son ahora semejantes
a las que se han alcanzado en materiales cerámicos pren-
sados en caliente desarrollados en el laboratorio de la
10 solicitante.

Se cree que las excelentes propiedades físicas
y microestructuras de los materiales cerámicos de alumi-
nato zeta son el resultado de una mejor distribución del
litio en el material cerámico de alúmina β ". Esta me-
15 jor distribución causa una mejor conversión en alúmina
 β " durante la calcinación, la sinterización y el recoci-
do, y al mismo tiempo impide que haya ningún crecimiento
perjudicial del grano, que perjudica a las propiedades
mecánicas.

20 EJEMPLO 10

Se preparó una suspensión de óxido de aluminio
de 1,0 micra en una disolución de nitrato de litio, nitra-
to de sodio, e isooctil-fenoxi-polietoxi-etanol, mezclan-
do los constituyentes siguientes: 310 ml de agua desioni-
25 zada, 180,4 g de alúmina, 30,76 g de Na_2CO_3 , 7,36 g de
 LiNO_3 , unos 25 ml de HNO_3 (añadido hasta que se alcanzó
pH 8), y 1,8 g de isooctil-fenoxi-polietoxi-etanol.

Esta suspensión se secó por pulverización en un
30 secador por pulverización en corriente concurrente con ato-

1 mización con dos fluidos. El polvo secado por pulverización se calcinó a 1260°C durante 75 minutos.

5 Cuarenta gramos del polvo calcinado en 25 ml de acetona se molturaron durante 2 horas con 200 g de alúmina cilíndrica de 1,27 cm de diámetro y altura. El análisis del polvo resultante dió un contenido de 9,2% de Na₂O. El polvo molturado se prensó isostáticamente a 3.850 kg/cm² para formar barras, y se sinterizó durante 10 minutos por encapsulación en platino a 1635°C. Las barras resultantes tenían una resistividad de 4,9 ohm-cm (300°C) y una densidad del 97% de la teórica (3,16 g/cc). Cuando se sinterizaron durante 6 minutos a 1610°C, las barras tenían resistividades a 300°C de entre 4,1 y 5,7 ohm-cm y densidades de entre 10 3,14 y 3,16 g/cc (es decir entre el 96,3% y el 96,9% de la teórica).

15 Aunque se ha mostrado y descrito lo que actualmente se consideran las realizaciones preferidas de la invención, para los expertos en la técnica será evidente que pueden 20 hacerse en ellas diversos cambios y modificaciones sin separarse del alcance de la invención, definido en las reivindicaciones anexas. Por ejemplo, pueden emplearse numerosas fuentes de materia prima de Li₂O, Na₂O y Al₂O₃. La invención es aplicable a cualquier método de conformación en crudo del 25 cuerpo cerámico en el estado previo a la sinterización, por ejemplo prensado, prensado isostático, extrusión, moldeo por inyección, moldeo en fleje, y deposición electroforética, por citar sólo algunos. Finalmente, son posibles numerosas técnicas de sinterización comprendidas en el alcance de la, 30 invención. Incluyen cocción discontinua o continua y sinte-

1 rización en una atmósfera abierta o por encapsulación en (1)
un polvo de composición similar, (2) un recipiente de un me-
tal noble tal como el platino, (3) un tubo de $Al_2O_3-\alpha$ de
composición similar, y (4) un tubo de $Al_2O_3-\beta$.

5

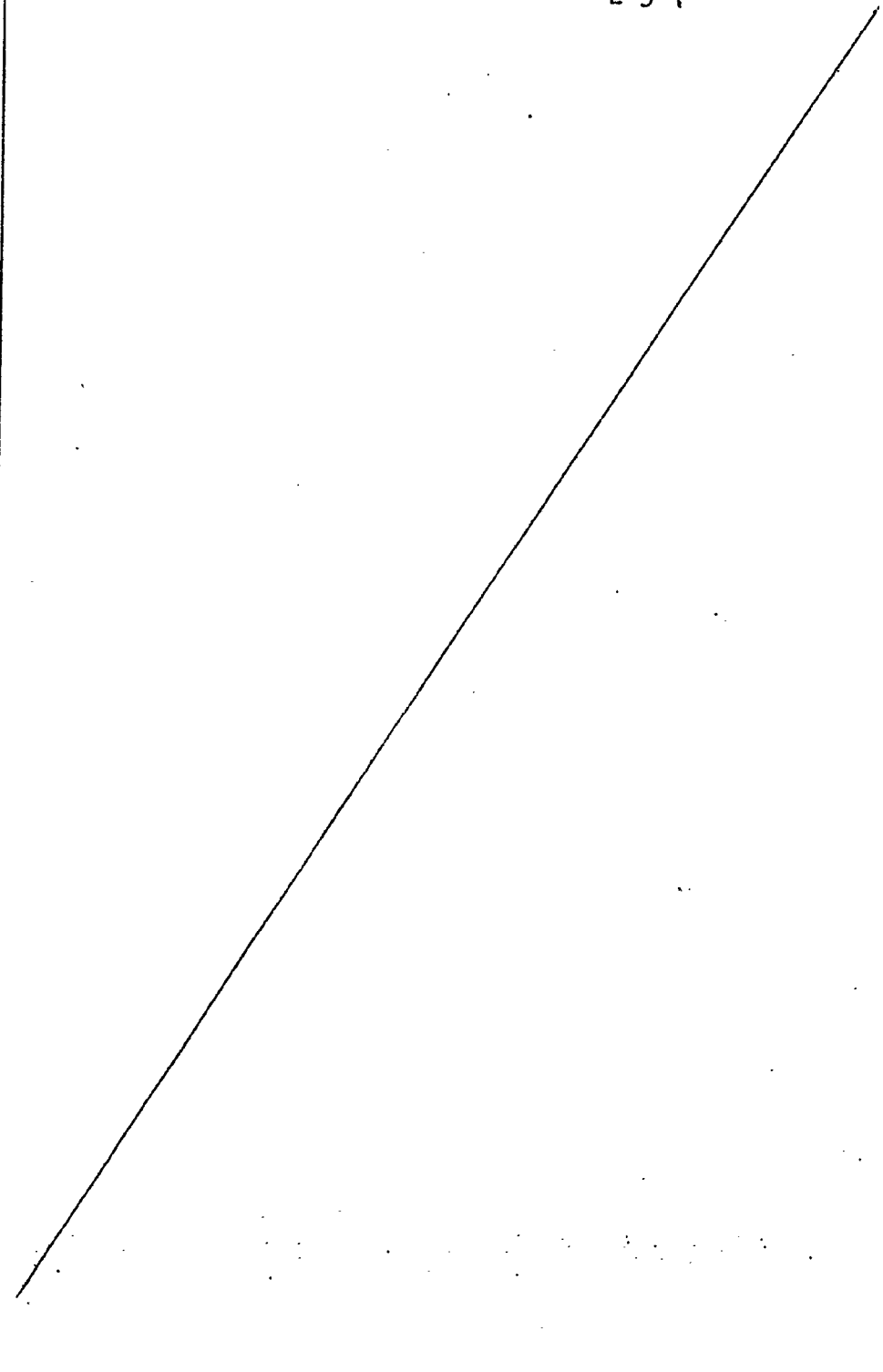
10

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un método para preparar un cuerpo cerámico policristalino denso y resistente, que contiene alúmina β y que tiene (i) una resistividad eléctrica para la conducción
10 de ión sodio a 300°C de menos de alrededor de 9 ohm-cm, o igual a este valor, y (ii) una microestructura fina y uniforme y una alta resistencia a la fractura resultante, que comprende: (A) preparar una suspensión parcialmente desfloculada de alúmina alfa o beta en una disolución acuosa que
15 tiene una sal de sodio y una sal de litio solubles o mezclas de las mismas, cuyos aniones se someten a descomposición y/o vaporización a temperaturas inferiores a aproximadamente 1300°C, para formar óxido de sodio y óxido de litio, que, en combinación con dicho óxido de aluminio, proporcionan una
20 composición estequiométrica adecuada para la formación de alúmina β por sinterización; (B) secar dicha suspensión para formar un polvo; (C) calcinar dicho polvo a una temperatura inferior a alrededor de 1300°C para obtener dicha composición estequiométrica; (D) conformar en crudo dicho polvo para formar un cuerpo no sinterizado de la forma deseada;
25 y (E) sinterizar dicho cuerpo a una temperatura superior a unos 1500°C durante al menos alrededor de un minuto.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicha suspensión incluye una sal de litio seleccionada
30 del grupo que consta de nitrato de litio, oxalato de litio

1 y cloruro de litio.

3^a.- Un método según la reivindicación 1^a, en el que dicha suspensión incluye espinela de magnesio-aluminio.

4^a.- Un método según la reivindicación 1^a, en el
5 que dicho cuerpo crudo se sinteriza a una temperatura de alrededor de 1600°C durante menos de alrededor de 10 minutos.

5^a.- Un método para preparar un cuerpo cerámico policristalino denso y resistente.

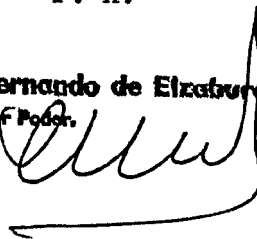
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para
10 los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 01.MAR.1978

P. A.

Fernando de Elizaburu
Prof. Pédago.

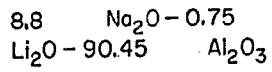
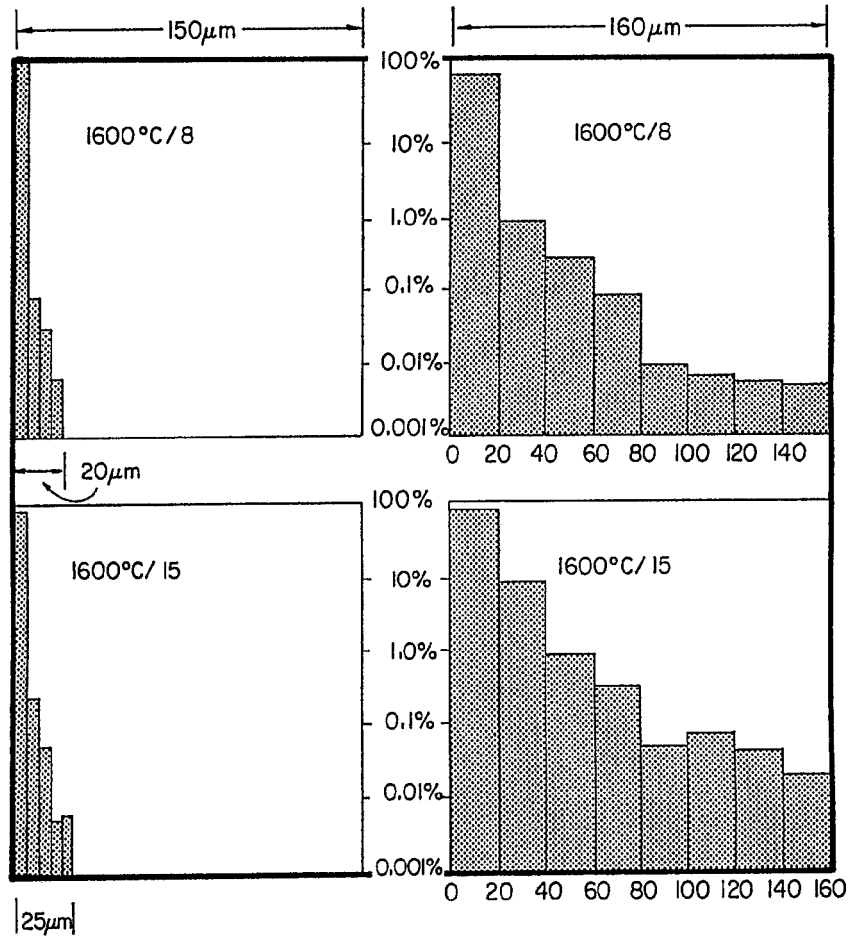


15

20

25

30
I.R.G./



1250°C

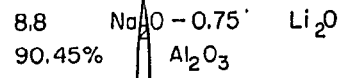


FIG. 1

[Handwritten signature]
Fernando de Elizaburu
Por Poder.