



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 158 750**

②① Número de solicitud: 009801122

⑤① Int. Cl.⁷: C04B 35/185

①②

PATENTE DE INVENCION

B1

②② Fecha de presentación: **29.05.1998**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2001**

Fecha de concesión: **21.02.2002**

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.04.2002**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.04.2002

⑦③ Titular/es: **Consejo Superior de
Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑦② Inventor/es: **Pascual Cosp, José;
Zapatero Arenzana, José;
Sánchez Soto, Pedro J.;
Jiménez de Haro, María del Carmen;
Justo Erbez, Angel y
Pérez Rodríguez, José L.**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita en forma de fibras cortas monocristalinas.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita en forma de fibras cortas monocristalinas.

El objeto de la invención es un procedimiento de preparación de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita y mullita-alúmina en forma de fibras cortas monocristalinas obtenidas por vía química partiendo de una suspensión acuosa de caolinita y de hidróxido de aluminio. Este último se obtiene por precipitación en un medio básico empleando amoníaco o una amina, hexametildiamina (HMDA), y una disolución de sal de aluminio mezclada previamente con la suspensión de caolinita. La sal de aluminio se obtiene a partir de virutas, polvo y torneaduras metálicas de aluminio como aleación, procedente de residuos reciclados de su manufactura y utilización, mediante disolución ácida. Los precursores obtenidos se someten a tratamiento térmico a 1500-1600°C para la obtención de mullita por reacción química, siendo más ventajoso el uso de caolinita molida y la amina, produciéndose cuerpos cerámicos porosos (50%).

ES 2 158 750 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita en forma de fibras cortas monocristalinas.

Sector de la técnica

Materiales cerámicos, catalizadores.

Estado de la técnica

La fase cristalina conocida como mullita, de composición $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (71,5% de Al_2O_3 en peso y 28,5% en peso de SiO_2) es la única fase estable, a presión normal, en el sistema binario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Norton, F.H. *Fine Ceramics, Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York, EE.UU., 1970] y se produce por descomposición térmica de aluminosilicatos y minerales de la arcilla, como caolinita [Brindley, G.W. y Nakahira, M., "The kaolinite-mullite reaction series: III. The high-temperature phases", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 42, pp. 319-323, 1959; Sonuparlak, B. et al., "Spinel-phase formation during 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, pp. 837-842, 1987] o pirofilita [Sánchez-Soto, P.J. et al., "29-Si and 27-Al magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the thermal transformation of pyrophyllite", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, pp. 3024-3028, 1993], así como por reacción de mezclas de caolinita y alúmina [Davis, R.F. et al., *Mullite and mullite matrix composites*, Vol. 6 *Ceramics Transactions*, The American Ceramic Society, Ohio, EE.UU., 1990; Liu, K.C. et al., "Mullite formation in kaolinite- Al_2O_3 ", *Acta Metall.*, Vol. 42, pp. 489-495, 1994].

Es una de las fases cristalinas más comúnmente encontrada en los productos cerámicos industriales, desde los refractarios a las porcelanas [Carty, W.M. y Senapati, U. "Porcelain-Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, pp. 3-20, 1998]. Sus excelentes propiedades, como son resistencia térmica y mecánica a alta temperatura, bajo coeficiente de expansión térmica, buenas propiedades dieléctricas, muy alta transmitancia en la región media del infrarrojo, buena estabilidad química y térmica, con retención de sus propiedades mecánicas a elevadas temperaturas, así como estabilidad en atmósferas oxidantes, hacen que este material cerámico y sus compuestos sea un importante candidato para aplicaciones electrónicas, ópticas y estructurales para uso a alta temperatura como material avanzado [Tummala, R.R., "Ceramics in microelectronics packaging", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 64, pp. 752-758, 1988; Kanzaki, S. et al., "Mullite ceramics for insulating substrates", *Ceram. trans.*, Vol. 6, pp. 389-399, 1990; Aksay, I.A. et al., "Mullite for structural, electronic and optical applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, pp. 2343-2354, 1991; Schneider, H. et al., *Mullite and mullite ceramics*, Wiley, Chichester, Reino Unido, 1994].

Debido a su baja constante dieléctrica y su coeficiente de expansión térmica próximo al Silicio, este material se considera, asimismo, como un potencial candidato para la sustitución de los sustratos de alúmina, de costes superiores, en la

nueva generación de computadores rápidos [Giess, E.A. et al., "Microstructure and dielectric properties of mullite ceramics", *Ceram. Trans.*, Vol. 15, pp. 167-177, 1990; Aksay, I.A. et al., "Mullite for structural, electronic and optical applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, pp. 2343-2354, 1991; Requena, J., "Mullite-aluminosilicate glassy matrix substrates obtained by reactive coating", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 16, pp. 249-254, 1996].

La preparación de polvos de mullita y como fibras cortas monocristalinas ha sido extensamente descrita en la bibliografía científica [Sacks, M.D. et al., "A review of powder preparation methods and densification procedures for fabricating high density mullite", pp. 167-207 en: *Mullite and mullite matrix composites*, Vol. 6 *Ceramics Transactions*, The American Ceramic Society, Ohio, EE.UU., 1990; Hyatt, M.J. y Bansal, N.P., "Phase transformations in xerogels of mullite composition", *J. Mater. Sci.*, Vol. 25, pp. 2815-2821, 1990; Pask, J.A. y Tomsia, A.P., "Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, pp. 2367-2373, 1991].

De este modo, diferentes combinaciones de precursores para Silicio y Aluminio han sido utilizadas con éxito en la preparación de mullita, incluyendo coloides de tipo sol de aluminio y silicio, obtenidos a partir de sales inorgánicas o alcóxidos en medios acuosos y no-acuosos, pero las condiciones experimentales han de ser cuidadosamente controladas [Okada K. y Otsuka, N., "Characterization of the spinel phase from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ xerogels and the formation process of mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, pp. 652-656, 1986; Pask, J.A. y Tomsia, A.P., "Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, pp. 2367-2373, 1991].

Por otra parte, la reacción de descomposición térmica de caolinita o metacaolinita da como resultado la formación de mullita y cristobalita por tratamiento térmico [Brindley, G.W. y Nakahira, M., "The kaolinite-mullite reaction series: III. The high-temperature phases", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 42, pp. 319-323, 1959; Sonuparlak, B. et al., "Spinel-phase formation during 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, pp. 837-842, 1987], proceso similar a la de precursores difásicos de sílice y alúmina, con una escala de homogeneidad de 1 a 100 nanómetros [Wei, W.C. y Halloran, J.W., "Phase transformation of diphasic aluminosilicate gels", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71, pp. 166-172, 1988]. Inicialmente, una fase transitoria o espinela de tipo alúmina-silicio se forma a 980°C , con un efecto exotérmico registrado en las curvas de análisis térmico obtenidas en condiciones dinámicas de calentamiento, y de ahí sigue la formación de mullita a temperaturas más elevadas, a menudo con otra reacción exotérmica en el entorno de 1200°C , lo cual podría también ser debido a la formación de un líquido metaestable eutéctico [Davis, R.F. y Pask, J.A., "Diffusion and reaction studies in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 55, pp. 525-531, 1972].

La patente española con número de publicación 504410 describe la obtención de una mullita

transicional altamente reactiva a partir de materiales kaoliniticos, básicamente caoliniticos y abundantes en España [Bartolomé, J.F., "El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., Vol. 36, pp. 7-19, 1997], por tratamiento térmico de caolín a 550°C produciendo metacaolín y de éste por tratamiento a 980°C, dando lugar a premullita y sílice amorfa que se atacan con bases fuertes para eliminar ésta última, consiguiéndose de este modo un material premullítico de elevada superficie específica y relaciones molares $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 0,5 a 1,5 que presenta un gran interés como soporte de catalizadores y como material reactivo para varias aplicaciones, entre otras la obtención de cuerpos densos de mullita o bien como materia prima para la obtención de otros polvos cerámicos, como los descritos en la patente española con número de publicación 2004407.

La caolinita es un hidroxialuminosilicato que forma una estructura laminar con capas de grupos moleculares $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ y $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ [Brindley, G.W. y Brown G., *Crystal structures of clay minerals and their identification*, Mineralogical Society, London, 1980], pero el nivel de mezclado de Silicio y Aluminio no es suficiente para prevenir una segregación de alúmina y sílice amorfa, cristalizando ésta última como cristobalita a alta temperatura [Brindley, G.W. y Nakahira, M., "The kaolinite-mullite reaction series: III. The high-temperature phases", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 42, pp. 319-323, 1959].

Sin embargo, la mullitización completa se producirá por mezcla de caolinita con alúmina hasta llegar a la composición de 71,5% en peso de Al_2O_3 y 28,5% en peso de SiO_2 , es decir $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ tratando el precursor obtenido a alta temperatura, lo que se conoce como sinterización por reacción o "reaction sintering" [Rodrigo, P.D.D. y Boch, P., "High purity mullite ceramics by reaction sintering", Int. J. High Tech. Ceram., Vol. 1, pp. 3-30, 1985; Liu, K.C. et al., "Microstructure and microanalysis of mullite processed by reaction sintering of kaolinite-alumina mixtures", pp. 177-186 en: *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*, Elsevier Science Publishers, London, 1991].

En recientes contribuciones experimentales se han preparado por esta ruta cerámicas de mullita-alúmina con un adecuado procesado, destacando algunas de las más relevantes aquéllas con lo que se denomina función gradiente ó "functionally gradient ceramics" [Pena, P. et al., "Mullite-alumina functionally gradient ceramics", J. Phys. IV, Vol. 3, pp. 1261-1266, 1993] y sustratos de matriz mullita-aluminosilicatos vítreos por recubrimiento reactivo o "reactive coating" [Requena, J., "Mullite-aluminosilicate glassy matrix substrates obtained by reactive coating", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 16, pp. 249-254, 1996].

Una mezcla de alúmina con caolinita, talco y calcita sometida a molienda conjunta, seguida de prensado y tratamiento térmico a 1250°C durante 2 horas, dió como resultado la obtención de un material cerámico con una porosidad del 17,8% [Latella, B.A. et al., "Hertzian contact damage in porous alumina ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, pp. 1027-1031, 1997].

Otras vías de procesado consisten en la molienda de aleaciones de Aluminio/Silicio Al/Si y polvos de alúmina con aditivos y oxidación posterior para dar cerámicas de óxidos binarios unidos por reacción, conocidos en la bibliografía como "reaction-bonded binary metal oxide ceramics" [Claussen, N. et al., "Low-shrinkage reaction-bonded alumina", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 5, pp. 29-35, 1989; Brandt, J. y Lundberg, R., "Synthesis of mullite materials by oxidation of metal alloy powder compacts", en: *Third Euroceramics*, Vol. 1, pp. 169-176, Faenza Editrice Iberica S.L., Castellón, 1993], así como procesos de fabricación de mullita por sinterización de una fase viscosa transitoria denominada de "transient viscous sintering" empleando un compuesto metal-orgánico de silicio y alúmina [Sacks, M.D. et al., "Fabrication of mullite and mullite-matrix composites by transient viscous sintering of composite powders", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, pp. 2428-2437, 1991].

Recientemente, se ha propuesto una nueva vía de síntesis en la preparación de mullita y otros materiales cerámicos denominada "oxide one-pot synthesis", pero utiliza también de partida compuestos metal-orgánicos [Laine, R.M. et al., "Processable aluminosilicate alkoxide precursors from metal oxides and hydroxides. The oxide one-pot synthesis process", J. Mater. Chem. Vol. 6, pp. 1441-1443, 1996].

Por otra parte, es conocido el hecho experimental de la intercalación de determinados tipos de moléculas, generalmente orgánicas, dentro del espacio interlaminar de silicatos y minerales de la arcilla [Theng, B.K.G., *The chemistry of clay-organic interactions*, Hilger, London, pp.343, 1974; Wittingham, M.S. y Jacobson, A.J., *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York, 1982; Yamanaka S., "Design and synthesis of functional layered nanocomposites", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 70, pp. 1056-1058, 1991]. Después de la intercalación, es factible el uso de dichas moléculas intercaladas como precursores de otros compuestos de interés, pero no todas las moléculas orgánicas son adecuadas y deben seleccionarse las más idóneas en cada caso particular, así como el silicato laminar de partida, donde juegan un papel trascendental los procesos de interacción química entre el silicato y el compuesto orgánico.

La patente española con número de publicación 2080650 describe un procedimiento de preparación de nitruros y oxinitruros de silicio, aluminio y magnesio con morfología fibrosa a partir de la intercalación de la molécula orgánica de acrilonitrilo en un filosilicato (vermiculita), en el cual se ha intercalado previamente cloruro de n-butilamonio, obteniendo un precursor reactivo de estos nitruros que se somete a reducción carbotérmica en flujo de nitrógeno.

Como ha quedado expuesto anteriormente, existen multitud de procedimientos útiles de obtención y fabricación de materiales cerámicos conteniendo mullita, pero se han restringido a la obtención de productos en su mayoría densificados y sinterizados, prestando escasa atención a la preparación de materiales cerámicos porosos a base de mullita que presentan un alto interés tecnológico, partiendo de materias primas relativamente

baratas y sin utilizar reactivos metal-orgánicos de precio y pureza elevados que llevan asociados el uso de atmósferas inertes para su manipulación, así como disolventes no acuosos, generalmente inflamables y de elevado coste, que llevan acarreados también problemas medioambientales.

Es conveniente indicar que las cerámicas porosas son de considerable importancia práctica en aplicaciones que requieren un alto grado de porosidad, como por ejemplo filtros que pueden ser usados a altas temperaturas, recubrimientos de barreras térmicas, sensores y preformas para infiltración, donde es necesario un procesado a bajo coste y con aditivos minerales fácilmente disponibles [Costa, A.D.S., et al. "Processing of porous ceramic substrates", pp. 573-578 en: Third Euroceramics, Vol. 1, Faenza Editrice Iberica S.L., Castellón, 1993].

Asimismo, una clara ventaja es la utilización de caolinita como materia prima, silicato mineral que puede obtenerse con una pureza elevada a bajo costo y que es relativamente abundante en nuestro país [Bartolomé, J.F., "El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., Vol. 36, pp. 7-19, 1997].

Por otra parte, el uso de residuos de la metalurgia y manufactura del aluminio metálico, así como de otras fuentes como pueden ser latas de bebidas o bien chapas metálicas e incluso el papel de aluminio, como materia prima para la preparación de la sal de aluminio que se utiliza en este procedimiento, implica dos hechos de gran trascendencia: (a) reciclado de residuos de su manufactura y utilización, y (b) obtención de productos de mayor valor añadido, con utilidad como materiales avanzados. Aunque el metal se podría reciclar como tal, esta vía de reutilización diversifica y amplía más sus posibles aplicaciones.

Por consiguiente, la necesidad de disponer de un procedimiento idóneo de preparación de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita y mullita-alúmina constituyendo fibras cortas monocristalinas, obtenidos por vía química, partiendo de caolinita y una disolución de sal de aluminio implica conseguir las mejores condiciones de procesado de los precursores reactivos que darán lugar a mullita por tratamiento térmico a alta temperatura. Ello presenta gran interés aplicado por la obtención de cuerpos cerámicos porosos, que son de considerable importancia práctica en diversas aplicaciones, como son la separación de mezclas de gases, microfiltración, ultrafiltración y como sustratos, y revaloriza aún más su importancia al obtenerse materiales avanzados de mayor valor añadido con este tipo de procesos de química fina, incidiendo sobre aspectos de protección del medio ambiente al reciclar residuos y destinarlos a fines de importancia tecnológica relevante.

Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

La invención consiste en un procedimiento de preparación de materiales cerámicos porosos de mullita y materiales compuestos mullita-alúmina en forma de fibras cortas monocristalinas basado en una nueva ruta química de procesado. Dichos materiales de mullita se obtienen a partir de un precursor reactivo, preparado a partir de una sus-

pensión de caolinita y de hidróxido de aluminio, en una serie de etapas sucesivas y esenciales para la obtención de los productos finales con alto rendimiento.

El hidróxido de aluminio se obtiene, a su vez, precipitando una disolución de sal de aluminio empleando una base. La sal de aluminio se obtiene por disolución en medio ácido de polvo, raspaduras, limaduras y virutas (torneaduras) de aluminio metálico procedentes de la manufactura de piezas de aluminio o su utilización, como son latas de aluminio metálico de desecho o papel aluminio que se reciclan con este procedimiento, lo cual es de interés por el ahorro energético y para obtener un producto de mayor valor añadido con importantes aplicaciones. Los precursores obtenidos se someten a un tratamiento térmico que conduce a alta temperatura a la síntesis de mullita por reacción química.

El procedimiento de la invención se diferencia de los procedimientos del estado de la técnica por la facilidad relativa de obtención de un tipo de precursor reactivo de gran interés en la síntesis de materiales cerámicos avanzados conteniendo mullita. La formación de dicha fase en elevada proporción no es factible a partir únicamente de caolinita, sino que necesita un aporte de aluminio adicional que lo suministra la sal de aluminio disuelta y precipitada como hidróxido reactivo que forma parte de dicho precursor. Asimismo, la adición de base de preferencia una amina disuelta como la hexametildiamina (HMDA) da como resultado la formación de complejos organominerales entre ésta y el silicato y el hidróxido, lo que favorece los contactos entre partículas en estado sólido y favorece las reacciones posteriores.

Una ventaja del procedimiento de la invención consiste en que se consigue, en primer lugar, la obtención de un precursor de elevada reactividad que dará lugar a mullita por reacción química en estado sólido al ser sometido a alta temperatura consiguiendo la formación de fibras cortas monocristalinas de alta resistencia mecánica.

Otra clara ventaja sobre otros métodos del estado de la técnica y de carácter original es que se consigue una mezcla muy íntima del silicato laminar y del hidróxido por precipitación en el medio, distinta de la simple mezcla mecánica de los dos, propuesta en otros métodos descritos, lo cual repercute favorablemente en la reacción química posterior. En particular, el uso de HMDA como reactivo básico precipitante del hidróxido de aluminio en vez de amoníaco, unido a la utilización de caolinita molida, produce además un aumento importante de la resistencia mecánica de las cerámicas porosas obtenidas (50 % en volumen de porosidad).

Asimismo, el uso de la amina HMDA tiene también la ventaja de que suele ser la utilizada en la manufactura industrial del Nylon, entre otras aplicaciones industriales relevantes, por lo que suele ser de bajo costo y asequible para el procedimiento.

Una ventaja clara sobre los procedimientos del estado de la técnica es la obtención final de materiales cerámicos porosos (50 % en volumen de porosidad), a diferencia de otros productos en su mayoría densificados y sinterizados asimismo des-

critos ya en los métodos del estado de la técnica.

En el procedimiento de la invención se utilizan, asimismo, unas materias primas abundantes, asequibles y relativamente baratas, lo cual es una clara ventaja en relación a otros métodos del estado de la técnica. Se utiliza un silicato mineral, caolinita, que puede obtenerse con una pureza elevada a bajo costo y que es relativamente abundante, por ejemplo en nuestro país, además del uso de residuos de la metalurgia y manufactura del aluminio, así como de otras fuentes, para la preparación de la sal de aluminio que se utiliza en este procedimiento de invención como las dos materias primas básicas. En este sentido, es ventajoso indicar que en el procedimiento original de la presente invención no se emplean reactivos metalorgánicos de precio y pureza elevados, a diferencia de otros métodos del estado de la técnica que llevan asociados el uso de atmósferas inertes para la manipulación de dichos reactivos, así como disolventes no acuosos, generalmente inflamables y de elevado coste, lo que se evita con el procedimiento de la invención.

No obstante, la utilización de amoníaco o bien una amina en la precipitación está indicada para conseguir un precursor de elevada pureza, donde los cationes metálicos distintos del aluminio han sido complejados, manteniéndose en la disolución y evitando que el producto final contenga impurezas indeseables que repercutirían en sus propiedades, siendo más ventajoso el uso de la amina HMDA por su mayor capacidad complejante en relación al amoníaco y su utilización industrial.

Por último, una importante ventaja desde el punto de vista medioambiental es la aplicación de un procedimiento de invención al reciclado de residuos para la obtención de productos de mayor valor añadido, con utilidad como materiales avanzados.

Descripción detallada de la invención

Como compuestos de partida para el procedimiento de la presente invención es posible utilizar silicatos laminares, tales como los del grupo del caolín, caracterizados por una estructura de dos capas. Como ejemplos de silicatos laminares que se pueden utilizar cabe citar pirofilita, moscovita, caolinita, vermiculita, talco o clorita, que se encuentran como componentes minerales de diversas rocas, siendo caolinita el que presenta más ventajas por su alto contenido en alúmina y sílice respecto a los otros.

Se parte de caolinita, silicato laminar contenido mayoritariamente en la materia prima caolín o en arcillas caoliníticas, pudiéndose utilizar triturada previamente en molino de bolas para que el tamaño de partículas de la caolinita en el caolín o la arcilla caolinítica sea lo suficientemente pequeño y se pone en suspensión en agua como paso previo empleando un depósito adecuado, dispersando los cristales del producto aglomerado. Se procede posteriormente al mezclado de la caolinita, molida o no previamente, con una sal de aluminio disuelta, precipitando a continuación el hidróxido de aluminio en el medio de reacción convenientemente sometido a intensa agitación en el citado depósito, a temperatura ambiente, para favorecer la disgregación de aglomerados y dispersión del producto.

Se utiliza como agente precipitante del hidróxido de aluminio una base tal como el hidróxido de sodio, el amoníaco o bien una amina.

El uso de hidróxido de sodio trae como consecuencia diversos inconvenientes, como son la oclusión de sales sódicas en el precipitado, así como la posible formación de aluminato de sodio, con lo cual se disolvería parte del hidróxido, de tal modo que se deben utilizar amoníaco o aminas en la precipitación del hidróxido. Mediante adición controlada de disolución concentrada de amoníaco o bien una amina disuelta en medio acuoso, de preferencia la hexametildiamina (HMDA), empleando un recipiente abierto se consiguen los mejores resultados, manteniendo en la disolución las posibles impurezas metálicas presentes por complejación.

La sal de aluminio se obtiene, a su vez, mediante un paso previo de disolución en medio ácido de polvo, raspaduras, limaduras y virutas (torneaduras) de aluminio metálico procedentes de la manufactura y utilización de piezas de aluminio, como son las latas de aluminio metálico utilizadas para contener bebidas y papel de aluminio, productos de desecho que se reciclan con este procedimiento, una vez triturados convenientemente para favorecer el ataque ácido.

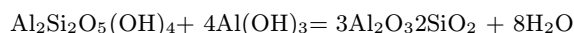
Se pueden emplear en la disolución del aluminio los ácidos fuertes como el clorhídrico ó nítrico en un reactor resistente a la corrosión de tamaño adecuado, de preferencia el clorhídrico para evitar el desprendimiento de vapores rutilantes de bióxido de nitrógeno al usar el ácido nítrico. En todo caso, si cristalizara el cloruro, se podría purificar de las impurezas, si las hay, por sublimación, al ser un compuesto fácilmente sublimable a diferencia de otros cloruro metálicos.

La disolución ácida obtenida se filtra en otra etapa para eliminar residuos inatacados y se mezcla en proporción adecuada con la suspensión de caolinita para dar lugar a la máxima formación de mullita, en una relación estequiométrica de 3 moles de alúmina por 2 de sílice. Puesto que el uso de amoníaco o bien una amina en la precipitación da lugar a la complejación de las especies metálicas distintas del aluminio y que se mantienen en disolución, ello repercute en la pureza del precursor obtenido y, en consecuencia, en el producto final.

Mediante la precipitación, se consigue un producto considerado como precursor de mullita de elevada reactividad, el cual una vez sedimentado y lavado para eliminar las impurezas y aguas madres sobrenadantes, se somete a un secado en condiciones controladas, que en el caso de haber utilizado amina, requiere un pretratamiento térmico bajo atmósfera inerte utilizando nitrógeno. Esto ha de realizarse para lograr la eliminación de la amina retenida, que se descompone por calentamiento con formación de formaldehído, entre otros productos volátiles, que también actúa de reductor.

El producto resultante obtenido que contiene al precursor reactivo, se tritura para deshacer aglomerados y el polvo obtenido se prensa y se somete posteriormente a tratamiento térmico a alta temperatura para conseguir la síntesis de mullita por reacción química, según la reacción teórica

global:



En el caso de existir un exceso de alúmina sobre la composición química de la mullita (71,5 % en peso de alúmina, con una estequiometría de 3 moles de Al_2O_3 por 2 de SiO_2) en el precursor, o bien si el tratamiento térmico a alta temperatura de éste ha tenido una duración insuficiente, se obtendrán como productos finales mullita y corindón (α -alúmina), dando lugar a la formación de un material compuesto que posee mayor carácter refractario que si estuviese sólo constituido por mullita como fibras cortas monocristalinas. No obstante, en ambos casos poseerá una alta porosidad que condicionará, en particular las propiedades mecánicas.

Ejemplo de realización de la invención

El caolín o arcilla caolinítica empleados como materia prima, que debe contener un mínimo del 90 % en peso de caolinita, libre de materias extrañas y de bajo contenido en óxidos de hierro además de álcalis, y constituir un material pulverulento con un mínimo del 45 % en peso de fracción de tamaño de partícula inferior a $2 \mu\text{m}$, denominándose en adelante muestra bruta. Dicha muestra bruta se somete a una previa trituración en molino de bolas hasta conseguir que el contenido en fracción de tamaño de partícula inferior a $2 \mu\text{m}$ sea de un mínimo del 95 % en peso, lo cual favorecerá las reacciones posteriores, denominándose en adelante muestra fina.

Una típica composición química de este mineral es la siguiente (% en peso): SiO_2 , 47.98%; Al_2O_3 , 38.10; Fe_2O_3 , 0.57; TiO_2 , 0.16; CaO , 0.07; MgO , 0.20; Na_2O , 0.04; K_2O , 0.43; pérdida por calcinación a 1000°C 12.26 %.

La caolinita se pone en suspensión en agua desionizada como paso previo, dispersándose los cristales del producto aglomerado, sometiendo la masa a intensa agitación durante un tiempo comprendido entre 30 y 120 minutos, siendo el óptimo de 60 minutos. A continuación, se procede a la adición de una sal de aluminio disuelta a dicha suspensión, mezclando vigorosamente la mezcla durante otros 60 minutos y precipitando a continuación el hidróxido de aluminio en el medio de reacción convenientemente sometido a agitación, a temperatura ambiente, mediante adición controlada de disolución concentrada de amoníaco (hidróxido amónico) al 24 % en peso o bien una amina soluble en agua, de preferencia la hexametildiamina HMDA (pureza mínima 99 %), operando a un pH comprendido entre 7 y 9, siendo el óptimo de 8, y durante un tiempo comprendido entre 30 y 60 minutos.

El uso de amoníaco o aminas, de preferencia la hexametildiamina, en la etapa de precipitación da lugar a la complejación de las especies metálicas distintas del aluminio y que se mantienen en disolución, lo que repercute en la pureza del precursor obtenido y, en consecuencia, en el producto final. El uso de la amina tiene también la ventaja de que suele ser la utilizada en la manufactura industrial del Nylon, entre otras aplicaciones relevantes.

La sal de aluminio disuelta se obtiene, a su vez, mediante un paso previo de disolución en me-

dio ácido de aluminio metálico puro procedente de aleaciones que lo contengan en cantidad superior al 90 % en peso,

Composiciones típicas de aleaciones de aluminio, utilizadas en la manufactura de latas de bebidas, son las denominadas comercialmente Al 3004, conteniendo (% en peso): Al, 96.15; Cu, 0.25; Mg, 1.1; Fe, 0.7; Si, 0.3; Mn, 1.25 y Zn, 0.25 y otra composición la denominada Al 3003, con contenidos (% en peso) de Al, 97.2; Cu, 0.15; Mn, 1.25; Fe, 0.70; Si, 0.6 y Zn, 0.10. Para la manufactura de tapones de botellas y tapas de contenedores, se utiliza la denominada Al 3105, conteniendo (% en peso): Al, 97.29; Cu, 0.30. Mg, 0.20; Fe, 0.70; Si, 0.60; Mn, 0.50; Zn, 0.40 y Ti, 0.10 ó bien la denominada 2024 en aplicaciones metalúrgicas e industriales, como son la fabricación de piezas y componentes, por ejemplo en aviación, cuya composición (% en peso) es la siguiente: Al, 92.25; Cu, 4.5; Mg, 1.5; Fe, 0.5; Si, 0.5; Mn, 0.5 y Zn, 0.5. Todas ellas son susceptibles de ser empleadas como materias primas para el procedimiento de la invención debido a su alto contenido en metal aluminio, bajo contenido relativo en impurezas y disponibilidad para ser reutilizados los residuos de fabricación respectivos.

Se utilizan, pues, este tipo de aleaciones que contienen el aluminio para su disolución en forma de raspaduras, polvo, limaduras y virutas o torneaduras que sean procedentes de la manufactura de piezas de dicho metal o incluso de latas con alto contenido en aluminio metálico, como las que contienen bebidas, que sean de desecho, materias primas que se reciclan con este procedimiento, una vez divididas convenientemente para favorecer el ataque ácido. Para ello, han de estar inicialmente desgrasadas y prácticamente exentas de materias orgánicas, como son los materiales plásticos y otros recubrimientos superficiales, ya que de no hacerlo así darían lugar a un consumo excesivo de ácidos o bien a una incompleta disolución.

Estas aleaciones conteniendo el aluminio metálico, se disuelven en un ácido fuerte como el clorhídrico ó nítrico, de preferencia el clorhídrico para evitar el desprendimiento de vapores rutilantes de bióxido de nitrógeno, utilizando 12 g de ácido clorhídrico puro por cada gramo de aluminio metálico para su disolución completa, o bien el ácido comercial por ejemplo de 30 % en volumen y densidad $1,15 \text{ g/cm}^3$ en proporción de 40 g del mismo o 35 ml. Una vez producido el ataque, la disolución ácida obtenida se filtra para eliminar residuos inatacados, se determina la concentración de Al en la misma por un método analítico y se mezcla en proporción adecuada con la suspensión de caolinita, preparada con la muestra bruta o fina, para dar lugar a la máxima formación de mullita, en una relación estequiométrica de 3 moles de alúmina por 2 de sílice.

El procedimiento de la presente invención comporta que el producto obtenido en la precipitación, considerado el precursor de mullita con elevada reactividad, se deje sedimentar hasta que un ensayo de una porción de líquido sobrenadante no forme más precipitado por adición de unas gotas de la disolución acuosa de amoníaco o hexame-

tilendiamina, lo que prueba que la precipitación ha sido completa. Se lava a continuación con agua desionizada para eliminar las impurezas y aguas madres sobrenadantes y se somete a un secado en condiciones controladas. Ha de hacerse notar que en el caso de haber utilizado amina, el secado requiere un pretratamiento térmico bajo atmósfera inerte utilizando nitrógeno, lo cual se realiza en una estufa a la cual se hace llegar una corriente de gas nitrógeno de pureza 99,99%. La temperatura de ese tratamiento ha de estar comprendida entre 250 y 350°C, siendo la óptima de 300°C y el tiempo de duración del mismo entre 20 y 120 minutos, siendo el óptimo de 90 minutos. Así se logra la eliminación de la posible amina retenida en el precipitado que no se elimina por lavado.

El producto resultante del secado que contiene al precursor reactivo, se tritura para deshacer aglomerados y el polvo resultante se procesa bien por métodos convencionales cerámicos, bien por prensado a 500 MPa o por vía húmeda, sometándolo a tratamiento térmico. El análisis termogravimétrico del mismo realizado en aire indica una pérdida continua de peso desde bajas temperaturas hasta 400°C asociada a la deshidratación, por pérdida de agua mecánicamente retenida en el precipitado, y deshidroxilación desde 400°C hasta 600°C con formación de metacaolinita, por pérdida del agua estructural del silicato, etapas que solapan con la pérdida de peso asociada a la descomposición de la hexametildiamina por pirólisis, si se ha utilizado en la precipitación. Por ello, hay que elevar paulatinamente la temperatura a una velocidad relativamente baja cuando se trata térmicamente el precursor para evitar grietas en el compacto, al menos hasta los 1100°C, de preferencia que ésta sea de 10°C por minuto.

Se comprueba por difracción de rayos X que un calentamiento a 1100°C del precursor produce la formación de mullita y espinela de Si-Al, procedentes de la descomposición de la metacaolinita, además de óxidos amorfos de aluminio procedentes de la descomposición térmica del hidróxido; todos estos compuestos son de baja cristalinidad, inmersos en una matriz amorfa.

El compacto prensado se somete posteriormente a tratamiento térmico a alta temperatura a 1550-1600°C en aire, empleando una velocidad de calentamiento más elevada, durante un tiempo mínimo de 30 minutos, siendo las condiciones más favorables 1600°C durante 60 minutos, pudiendo emplearse distintos tipos de horno y realizar la operación en continuo, por ejemplo empleando un horno túnel.

La formación de mullita en elevada proporción y cristalinidad se comprueba por difracción de rayos X, que será cuanto más si se ha utilizado la hexametildiamina como agente precipitante del hidróxido de aluminio, puesto que actúa favorablemente en el proceso de síntesis, ya que dicho compuesto orgánico puede intercalarse en el espacio interlamilar del silicato e interactuar con el hidróxido en una reacción compleja, facilitando

así los contactos entre partículas y favoreciendo las reacciones en estado sólido. Su morfología como fibra corta monocristalina de unos 10 μm de largo, constituyendo la masa de cristales conjuntos un fieltro poroso, se comprueba por microscopía electrónica de barrido.

En el caso de haber utilizado amoníaco en la etapa de precipitación, exista un exceso de alúmina en el precursor o bien si el tratamiento térmico a alta temperatura ha tenido una duración insuficiente, se obtienen como productos finales mullita y corindón (α -alúmina), dando lugar a la formación de un material compuesto que posee mayor carácter refractario que si estuviese sólo constituido por mullita, con una microestructura formada por cristales alargados de mullita en forma de fibras cortas generalmente monocristalinas conteniendo granos de α -alúmina. No obstante, en todos los casos poseerá una alta porosidad que condicionará sus propiedades, en particular las mecánicas a igualdad de otros factores.

La resistencia mecánica a temperatura ambiente, medida como resistencia a la flexión en cuatro puntos, dos de apoyo y dos de carga en el material obtenido, arroja un mínimo de 16.45 MPa después de tratamiento a 1550°C utilizando amoníaco como precipitante y un máximo de 48.68 MPa después de tratamiento a 1600°C utilizando hexametildiamina como agente precipitante. La resistencia mecánica aumenta con la temperatura de tratamiento y el uso de caolinita en muestra fina, previamente molida en molino de bolas hasta conseguir que el contenido en fracción de tamaño de partícula inferior a 2 μm sea del 95% en peso, como mínimo.

Por otro lado, la presencia de posibles impurezas metálicas en las materias primas, eliminadas en su mayoría en las etapas previas del procedimiento de la presente invención, no parece tener efecto deletéreo significativo sobre la formación de mullita y sobre las propiedades mecánicas del compacto poroso obtenido por tratamiento térmico.

La porosidad de los compactos obtenidos por tratamiento térmico a 1550 y 1600°C, determinada por porosimetría de intrusión de mercurio hasta 400 MPa en precursores obtenidos precipitando previamente el hidróxido de aluminio con HMDA, arroja valores de 51.73% en volumen y de 44.98% en volumen, respectivamente, con valores medios típicos del orden del 50% en volumen. Estos resultados indican su aplicación potencial como material cerámico refractario de carácter estructural utilizado como sustrato rígido, filtros cerámicos empleados en la separación de mezclas de gases y microfiltración y aislante para servicio a alta temperatura, e incluso con gran interés como soporte de catalizadores. Asimismo, el producto final obtenido con el procedimiento de la presente invención, una vez triturado, puede destinarse como materia prima para la preparación de materiales cerámicos densos de mullita y materiales compuestos mullita-corindón, útiles como refractarios avanzados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos a base de mullita, fase cristalina de fórmula $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ obtenidos por vía química preparando un precursor reactivo partiendo de silicatos laminares y de hidróxido de aluminio precipitado en el medio y subsiguiente tratamiento térmico, **caracterizado** porque el silicato laminar es caolinita y constando el método de los siguientes pasos

- a) Se prepara una suspensión acuosa dispersa de caolinita y se hace reaccionar empleando agitación con una sal de aluminio disuelta en agua precipitando el hidróxido de aluminio con una base de tal modo que guarde una relación estequiométrica de 3 moles de alúmina por 2 de sílice.
- b) Obtenido el precipitado y lavado con agua desionizada, se somete a un tratamiento térmico previo a una temperatura entre 60 y 350°C para eliminar el agua y restos de compuestos orgánicos ocluidos.
- c) El sólido pulverulento se trata térmicamente a 1500-1600°C en aire para conseguir la formación de mullita como fase cristalina de fórmula $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ por reacción entre la metacaolinita y el óxido de aluminio producidos.

2. Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita obtenidos por vía química preparando un precursor reactivo partiendo de silicatos laminares y de hidróxido de aluminio precipitado en el medio y subsiguiente tratamiento térmico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la sal de aluminio disuelta en agua se obtiene como paso previo mediante disolución en ácido fuerte, preferentemente ácido clorhídrico, de aluminio metálico bajo forma de aleaciones reconocidas procedentes de virutas y torneaduras metálicas de aluminio de residuos reciclados, como son latas de bebidas, tapones de botellas y tapas de contenedores, chapa y papel de aluminio, además del empleado en aplicaciones metalúrgicas e industriales como es la fabricación de piezas y componentes de aviación que emplean aleaciones de aluminio.

3. Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita obtenidos por vía química preparando un precursor reactivo partiendo de silicatos laminares y de hidróxido de aluminio precipitado en el medio y subsiguiente tratamiento térmico según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la base utilizada para la precipitación del hidróxido de aluminio a partir de la sal de aluminio disuelta en agua es amoníaco o una amina disuelta en agua, preferentemente la hexametildiamina, que se añade hasta precipitación completa y para mantener acomplejados en disolución los iones metálicos extraños procedentes de las materias primas empleadas que repercuten en la pureza del producto final.

4. Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita

obtenidos por vía química preparando un precursor reactivo partiendo de silicatos laminares y de hidróxido de aluminio precipitado en el medio de reacción con una base según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el producto obtenido en la precipitación se deja sedimentar hasta que una porción de líquido sobrenadante separado no forme más precipitado por adición de unas gotas de disoluciones de amoníaco o hexametildiamina empleadas, lo que prueba que la precipitación ha sido completa, lavándose a continuación con agua desionizada para eliminar las impurezas y aguas madres sobrenadantes y sometiendo el producto resultante a un secado en condiciones controladas.

5. Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita obtenidos por vía química preparando un precursor reactivo partiendo de silicatos laminares y de hidróxido de aluminio precipitado en el medio con una base según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el producto obtenido en la precipitación con la amina debe ser secado con un pretratamiento térmico bajo atmósfera inerte utilizando nitrógeno, lo cual se realiza en una estufa a la cual se hace llegar una corriente de gas nitrógeno de pureza 99,99 %, estando la temperatura de ese tratamiento comprendida entre 250 y 350°C, siendo la óptima de 300°C y el tiempo de duración del mismo entre 20 y 120 minutos, siendo el óptimo de 90 minutos para lograr la eliminación de la posible amina retenida en el precipitado que no se elimina por lavado.

6. Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita obtenidos por vía química preparando un precursor reactivo partiendo de silicatos laminares y de hidróxido de aluminio precipitado en el medio y subsiguiente tratamiento térmico según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por el uso de caolinita previamente molida en molino de bolas hasta conseguir que el contenido en fracción de tamaño de partícula inferior a 2 μm sea del 95 % en peso, como mínimo, para conseguir el grado de finura adecuado para la síntesis.

7. Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita obtenidos por vía química preparando un precursor reactivo partiendo de silicatos laminares y de hidróxido de aluminio precipitado en el medio y subsiguiente tratamiento térmico según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la caolinita empleada como materia prima se pone en suspensión en agua desionizada como paso previo, dispersándose los cristales del producto aglomerado sometiendo la masa a intensa agitación durante un tiempo comprendido entre 30 y 120 minutos, siendo el óptimo de 60 minutos.

8. Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita obtenidos por vía química preparando un precursor reactivo partiendo de silicatos laminares y de hidróxido de aluminio precipitado en el medio y subsiguiente tratamiento térmico según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el producto obtenido se conforma por un método convencional de procesado cerámico por vía húmeda, de preferencia el prensado a una presión de 500

MPa y se somete a tratamiento térmico a alta temperatura a 1550-1600°C, en aire, empleando una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, durante un tiempo mínimo de 30 minutos, siendo las condiciones más óptimas de 1600°C durante 60 minutos.

9. Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita obtenidos por vía química preparando un precursor reactivo partiendo de silicatos laminares y de hidróxido de aluminio precipitado en el medio y subsiguiente tratamiento térmico según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque las aleaciones de aluminio que se emplean son las designadas Al 3004, 3003, 3105 y 2024 empleadas en diversas aplicaciones metalúrgicas e industriales, como son la fabricación de piezas y componentes

de aviación, tapones de botellas y tapas de contenedores, latas de bebidas y chapa y papel de aluminio.

10. Procedimiento para la obtención de materiales cerámicos porosos compuestos de mullita obtenidos por vía química preparando un precursor reactivo partiendo de silicatos laminares y de hidróxido de aluminio precipitado en el medio y subsiguiente tratamiento térmico según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el producto final obtenido posee una porosidad media del 50% en volumen, lo que sugiere su aplicación como material cerámico refractario de tipo estructural, sustrato rígido, filtro cerámico y aislante para utilización a alta temperatura, con gran interés potencial como soporte de catalizadores.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C04B 35/185

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	TRONG, T. Use of Mullite Whiskers for Aluminium Matrix Composites. Materials Transactions, JIM, 1993, Vol. 34, N° 4, páginas 364-372.	
A	JP 06-191999 A (KAWATETSU MINING CO. LTD.), (resumen), 12.07.1994, En: Patent Abstracts of Japan [CD ROM]	
A	WO 9211219 A (THE DOW CHEM. COMPANY) 09.07.1992	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe

20.07.2001

Examinador

L. Serriá Ramírez

Página

1/1