

430 100

P.- 58.485

E 2431

Int. Cl. <u>C04B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de UNIBRA

entidad belga

establecida en 40 avenue des Arts, B 1040-Bruselas, Bélgica

por: "UN PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE LA ARCILLA"

(Clase Internacional C04b)

Prioridad: Francia 3 de Octubre de 1973, N°

73 35 287 y 31 de Mayo de 1974, N°

74 18 959

24-9-74

- 1 -

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento de la arcilla, aplicable a todas las composiciones cerámicas a base de arcilla, y concierne igualmente a las arcillas y a las composiciones cerámicas arcillosas tratadas por este procedimiento, y a los productos cerámicos obtenidos por su cocción. La invención pretende esencialmente, por adición de compuestos metálicos a la arcilla, facilitar la cocción y mejorar las propiedades de los productos obtenidos, evitando al mismo tiempo los inconvenientes de los fundentes clásicos.

La invención tiene así por objeto un procedimiento de tratamiento de la arcilla que consiste en el hecho de que se distribuyen en la arcilla iones metálicos susceptibles de formar el óxido correspondiente a una temperatura como máximo igual a la temperatura de cocción de la arcilla así tratada, manteniendo la arcilla en contacto con una fase líquida en condiciones tales que dichos iones pasan al menos en parte a la fase líquida y que se asegura la difusión de dichos iones en toda la masa de la arcilla.

La invención se aplica al tratamiento de todos los tipos de arcillas, de las que se sabe que están constituidas esencialmente por aluminosilicatos hidratados. Entre estos aluminosilicatos figuran en

particular la caolinita, la montmorillonita, la bentonita, las halloysitas y sus mezclas. Corrientemente, dichos aluminosilicatos están acompañados en las arcillas de diversas impurezas que provienen de los minerales naturales. La invención se aplica de un modo particularmente ventajoso, aun cuando no limitante, al tratamiento del caolín, que es una arcilla constituida principalmente por caolinita (silicato de aluminio hidratado) y que contiene además esencialmente sílice. La invención se aplica igualmente al tratamiento de todas las composiciones cerámicas a base de arcilla, es decir a todas las composiciones que contienen una proporción notable de arcilla, suficiente para que esta arcilla pueda desempeñar su misión, siendo ésta, de un modo general, permitir el moldeo antes de la cocción. Así, el tratamiento se puede aplicar, por ejemplo, a las composiciones de arcilla y de sílice que sirven para la fabricación del gres.

De acuerdo con el procedimiento objeto de la invención, la etapa de distribución y de difusión de los iones metálicos en la arcilla se completa ventajosamente por el moldeo y la cocción de la arcilla que contiene estos iones a una temperatura suficiente para que éstos se encuentren en forma de óxido en el producto cocido obtenido.

La proporción de los iones metálicos distribuidos en la arcilla corresponde con preferencia a un contenido molar comprendido entre 1 y 40%, y con mayor preferencia todavía entre 5 y 20%, con relación a la alúmina contenida en la arcilla. Debe entenderse aquí que estos iones pueden encontrarse, en parte, o incluso a veces en su totalidad, presentes inicialmente en la arcilla o en la composición arcillosa a tratar, particularmente en forma de un compuesto sólido presente a título de impureza.

Según la invención, los iones metálicos utilizados pueden estar presentes en la arcilla y/o incorporarse a ésta en forma de un compuesto al menos parcialmente soluble en el agua o fusible, y el procedimiento de tratamiento implica una etapa de impregnación de la arcilla por este compuesto en estado líquido, en solución o fundido, siendo susceptible el compuesto utilizado de dar nacimiento al óxido metálico correspondiente a una temperatura de descomposición como máximo igual a la temperatura de cocción de la arcilla así impregnada.

En particular, se puede utilizar un compuesto suficientemente soluble para pasar en su totalidad en solución durante el moldeado de la arcilla en las condiciones usuales, especialmente en lo que concierne a

la humedad o al contenido en agua de la pasta formada. El tiempo de amasado usual, del orden de 5 min a 1 hora, es entonces suficiente para asegurar la difusión de los iones metálicos en toda la masa de la arcilla.

5 Sin embargo, la impregnación por el compuesto en estado líquido, tanto si éste se halla en forma de una solución como si se halla en estado fundido, no implica necesariamente que este compuesto, que se puede calificar de "humectante", se encuentre en solución
10 o fundido antes de su mezclado con la arcilla. Por el contrario, a menudo es más ventajoso mezclar con la arcilla un compuesto en forma sólida, el cual, posteriormente, en las condiciones de moldeo de la arcilla, pasa al estado líquido por disolución o fusión a una temperatura inferior a la de su descomposición. La fusión
15 puede producirse eventualmente gracias a la formación de una eutéctica entre dos compuestos metálicos utilizados en combinación. La disolución puede tener lugar a la temperatura ambiente, pero la misma puede ser provocada igualmente por un calentamiento de la mezcla a
20 una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del compuesto en óxido. Esta disolución puede efectuarse, por ejemplo, en el agua de mojado que se incorpora normalmente a la arcilla para permitir su
25 utilización, pero la misma puede efectuarse igualmente

en el agua de hidratación de sales cristalizadas, o por cualquier otro procedimiento.

De hecho, en este modo de realización de la invención se considera ventajoso limitar la cantidad
5 de agua introducida en la arcilla a valores relativamente débiles. Así, el contenido en agua de la composición cerámica que contiene la arcilla y el compuesto metálico de impregnación, durante su moldeo, se limita preferentemente a valores inferiores a 20% en peso. Es-
10 te moldeo se efectúa entonces ventajosamente por prensado a sequedad hasta menos de 2% de humedad, o en pasta humectada hasta menos de 10% de humedad, a una presión comprendida generalmente entre 100 kg/cm² y 5 t/cm², siendo estas técnicas de moldeo clásicas en sí
15 mismas.

Según uno de los modos de realización del procedimiento, no es necesario que la totalidad de los iones metálicos utilizados de acuerdo con la invención se hallen simultáneamente en fase líquida, en estado
20 disuelto o fundido. Por el contrario, es ventajoso hacer pasar una fracción solamente de los iones a la fase líquida en cada momento, a partir de un compuesto sólido presente en la arcilla o mezclado con ésta, particularmente por disolución parcial de este compuesto,
25 manteniéndose la mezcla en contacto con la fase líqui-

da durante un tiempo suficiente para asegurar la difusión de dichos iones en toda la masa de la arcilla.

Según un modo de realización preferido del procedimiento objeto de la invención, se mezcla con la arcilla al menos un compuesto sólido que contiene iones metálicos susceptibles de formar el óxido correspondiente a una temperatura como máximo igual a la temperatura de cocción de la arcilla después del tratamiento, y se mantiene la mezcla obtenida en contacto con una solución acuosa de los mismos iones durante un tiempo suficiente para asegurar la difusión de dichos iones en toda la masa de la arcilla.

Se pueden utilizar así como compuestos metálicos compuestos sólidos poco solubles en agua y no susceptibles de licuarse antes de la descomposición, y por tanto compuestos corrientemente disponibles y de precio bajo. Estos compuestos pueden hallarse, por lo demás, en su totalidad o en parte, en la arcilla o en la composición a tratar, como impurezas.

En una de las variantes preferidas del procedimiento, la mezcla que contiene la arcilla y el compuesto sólido se pone en forma de una pasta o de una barbotina por medio de una solución acuosa que contiene una sustancia capaz de solubilizar, aun cuando sea sólo muy parcialmente, los iones metálicos del compues-

to, particularmente por medio de una solución de un ácido que forma con estos iones una sal soluble. En otra variante, se utiliza para formar una pasta o barbotina análoga una solución acuosa que contiene un compuesto soluble de los mismos iones que el compuesto sólido.

En los dos casos, se proporciona a continuación un "envejecimiento" de la barbotina o pasta obtenida, en el curso del cual los constituyentes sólidos de la mezcla permanecen en contacto con una fase acuosa que contiene una fracción de los iones metálicos en solución. La solución acuosa se halla con preferencia en proporción de al menos 3% con relación al peso de los constituyentes sólidos y, habitualmente, de 10% a 25%. La concentración de los iones metálicos en la solución acuosa es ventajosamente de al menos 0,001 ion-gramo por litro y, con preferencia, está comprendida entre 0,02 y 2 iones-gramo por litro.

El tratamiento de envejecimiento de la arcilla, en el procedimiento de acuerdo con la invención, se prosigue ventajosamente durante un tiempo comprendido entre 10 y 100 horas, y con preferencia entre 25 y 50 horas. Este envejecimiento se puede efectuar bajo agitación o en reposo, a la presión atmosférica o bajo presión, y a todas las temperaturas comprendidas en-

tre 0°C y 200°C aproximadamente. Por regla general, se prefiere, por razones de sencillez de realización, llevar a cabo el tratamiento al menos en parte a la presión atmosférica y a la temperatura ambiente. Sin embargo, puede ser también ventajoso operar a temperaturas más altas para poder reducir el tiempo de tratamiento, en particular a una temperatura del orden de 80 a 100°C a la presión atmosférica o, bajo presión, a temperaturas del orden de 100 a 200°C. Por otra parte, el tratamiento se efectúa con preferencia en una atmósfera saturada de humedad. Ventajosamente, puede completarse, después de secado y trituración de los productos, por un tratamiento de humidificación en estufa del polvo obtenido, con preferencia a una temperatura comprendida entre 30 y 200°C y en una atmósfera sensiblemente al 100% de humedad.

Este tratamiento de envejecimiento permite, según la invención, asegurar una difusión de los iones metálicos añadidos a la arcilla, en toda la masa de ésta, en escala microscópica. Así, se supone que cuando una arcilla que contiene un compuesto poco soluble tal como el carbonato de calcio, se deja macerar o "envejecer" en contacto con una solución acuosa de cloruro de calcio por ejemplo, se produce una serie de fenómenos combinados de disolución del calcio y de depósito

en forma de cloruro, de carbonato, o de hidróxido que se propagan progresivamente en toda la masa, los cuales conducen globalmente a una transferencia de iones por intermedio de la fase acuosa. No obstante, debe
5 entenderse que un tal intento de explicación no puede nunca servir de pretexto a una interpretación restrictiva del alcance de la invención.

Los iones metálicos utilizables según la invención son particularmente los de los metales alcali-
10 nos o de los metales alcalino-térreos, o incluso de los metales de transición, tomándose esta última expresión en su sentido amplio y cubriendo no sólo los elementos del grupo VIII de la clasificación periódica, sino también los de los grupos Ib, IIb, VIa, VIIa, así
15 como el plomo. Ejemplos preferidos de tales metales son el litio, el sodio, el potasio, el magnesio, el calcio, el bario, el hierro, el zinc, el manganeso, el cobre, el cromo, y el plomo.

Estos metales se incorporan ventajosamente
20 a la arcilla, en forma de óxidos, de hidróxidos o de sales de ácidos minerales u orgánicos. Entre las sales que se disuelven en el agua, particularmente en el caso de metales alcalinos o alcalino-térreos, se encuentran en particular los nitratos, los cloruros, los ci-
25 tratos, los oxalatos, los formiatos, las sales metáli-

cas de ácidos grasos o de hidroxí-ácidos. Sin embargo, se puede utilizar igualmente cualquier otro compuesto metálico, y en particular los derivados metálicos de compuestos orgánicos hidroxilados tales como los al-
5 coholatos, fenatos, o enolatos. En el caso de los metales de transición, entre los cuales se encuentran particularmente el cobre, el hierro, el zinc y el plomo, son sales preferidas los cloruros, los nitratos, los sulfatos, y las sales de ácidos orgánicos tales
10 como los formiatos, oxalatos, acetatos, citratos, lactatos o malatos.

Se obtienen resultados particularmente interesantes, en el procedimiento de acuerdo con la invención, aplicado particularmente al tratamiento de arcilla constituida principalmente por caolinita, utilizando
15 como compuestos de impregnación nitratos alcalino-térreos y más en particular los nitratos de calcio o de magnesio, introducidos con preferencia en forma de sales cristalizadas hidratadas.

20 Según otra variante ventajosa, se introduce en la arcilla calcio, en forma de carbonato o de óxido, y se asegura la difusión del mismo por contacto con una solución clorhídrica o de hidróxido, por ejemplo.

Naturalmente, se pueden utilizar también uno
25 o varios compuestos en combinación.

La temperatura de cocción se puede rebajar sensiblemente con relación a las temperaturas utilizadas en los procedimientos clásicos. En el caso de arcilla constituida principalmente por caolinita, la temperatura de cocción está comprendida ventajosamente entre 750 y 1100°C, o con preferencia entre 800 y 1000°C, y con más preferencia aún del orden de 900°C. La formación del óxido puede tener lugar por simple pirólisis de una sal oxigenada, por oxidación, generalmente oxidación al aire, en el caso de sales tales como los cloruros. Dicha formación puede producirse bien sea directamente durante el calentamiento de la composición cerámica con vistas a su cocción, o bien en el curso de un tratamiento de calcinación previo. Este tratamiento de calcinación se efectúa ventajosamente a una temperatura comprendida entre 400 y 600°C. Así, el compuesto de impregnación, utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención, es con preferencia un compuesto susceptible de descomponerse, por simple pirólisis o por oxidación al aire, para dar nacimiento al óxido metálico correspondiente, a una temperatura inferior a 900°C y con preferencia inferior a 600°C.

De un modo general, la utilización de las composiciones que contienen la arcilla y el compuesto de impregnación se puede efectuar según todas las téc-

nicas clásicas, hasta la obtención de los productos ce-
rámicos cocidos. Se puede, por ejemplo, mezclar la ar-
cilla secada y pulverizada con un compuesto metálico
sólido y amasar o humectar la mezcla, o bien preparar
5 una pasta de arcilla con una cantidad apreciable de
agua de mojado en la cual se disuelve el compuesto, an-
tes de llevar a cabo el moldeo de la mezcla, su seca-
do y su cocción. Sin embargo, según un modo de realiza-
ción preferido del procedimiento objeto de la inven-
10 ción, este procedimiento lleva consigo una etapa de
calcinaación de la arcilla impregnada, por calentamien-
to a una temperatura al menos igual a la temperatura
de descomposición del compuesto de impregnación. La ar-
cilla calcinada, enfriada hasta la temperatura ambien-
15 te, puede a continuación, después de una trituración
eventual, moldearse y cocerse como se ha indicado ya,
realizándose con preferencia el moldeo por prensado a
sequedad o en pasta humectada.

La difusión de iones metálicos en la arcilla,
20 conforme al procedimiento objeto de la invención, y
la formación ulterior del óxido metálico mineralizador
a partir del compuesto metálico utilizado, favorecen
la sinterización de los constituyentes y mejoran la den-
sificación y la resistencia mecánica de los productos
25 cerámicos obtenidos después de la cocción. El óxido se

produce en una forma muy finamente dividida, y parece que esta gran división del óxido, unida a su buena dispersión en la arcilla, induce una fuerte reactividad química de los constituyentes, favorable a su sinterización. Además, por su estructura y por sus propiedades, los productos obtenidos resultan superiores a aquéllos que se pueden fabricar por los procedimientos clásicos que recurren a la adición de fundentes. En particular, el procedimiento según la invención permite obtener productos que permanecen muy homogéneos, siendo la proporción de fase amorfa, en general, al menos de 95%. La densificación se mejora igualmente. Además, se evitan otros inconvenientes ligados al empleo de los fundentes y que conciernen especialmente a la deformación de los productos durante la cocción y al riesgo de pandeo si la temperatura de cocción sobrepasa sensiblemente a la temperatura óptima.

Por regla general, los productos obtenidos según la invención presentan, para una densidad determinada, una cristalinidad débil que corresponde a la de un producto clásico sin mineralizador que fuera cocido a una temperatura inferior en 100 a 200°C a la que conduciría a la misma densidad por los procedimientos clásicos. Cuando el ion incorporado a la arcilla antes de la cocción es el calcio, la dimensión de los

poros del producto cocido es de 5 a 10 veces más pequeña que en un producto clásico de la misma densidad aparente. Además, los cristalitas que subsisten en los productos según la invención se distinguen por su pequeño tamaño y por su gran dispersión en la masa del material. La talla de estos cristalitas es en general como máximo de 0,1 micra (diámetro), y su proporción es inferior a aproximadamente 5% (en peso).

Si se comparan los productos según la invención con un producto clásico cocido a la misma temperatura, se observa una densidad aparente más elevada (en general de 20% aproximadamente) y una mejora de la resistencia mecánica.

Además, los productos cocidos obtenidos según la invención se distinguen por la ausencia de óxidos libres distintos de Al_2O_3 y SiO_2 .

Los ejemplos que siguen, que no son en absoluto limitantes, ilustran la realización de la invención. Las características de los productos obtenidos en estos ejemplos (densidad aparente y módulo de ruptura) se reúnen después del último ejemplo.

Ejemplo I:

Se mezclan en seco, en un triturador planetario de bolas, de ágata, que contiene cuatro bolas de ágata de 20 mm de diámetro, que gira a 800 rev./min,

durante 15 minutos:

20 gramos de caolín KOLLOID

2,4 gramos de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

El análisis del caolín KOLLOID ("Cerámica

5 Checoslovaca") es el siguiente:

	<u>Análisis químico</u>		<u>Análisis racional</u>
	SiO_2 46,35%	Materia arcillosa	98,9%
	Al_2O_3 38,72%	Cuarzo	1,1%
	Fe_2O_3 0,87%	Feldespato	0,0%
10	TiO_2 0,15%		<u>Granulometría</u>
	CaO 0,24%	Menor de 1 micra	70%
	MgO 0,02%	Menor de 2 micras	90%
	Alcalinos 0,15%	Menor de 3 micras	93%
	<u>Pérdida por cal</u>		
15	cinación 13,51%		

Se prensa el polvo así obtenido en forma de pastillas de 20 mm de diámetro y aproximadamente 5 mm de espesor, a una presión de 500 kg/cm^2 .

20 Se cuecen seguidamente estas pastillas al aire, de acuerdo con el ciclo térmico siguiente:

Velocidad de calentamiento: 600°C/hora

Mantenimiento a 900°C durante 12 horas

Velocidad de enfriamiento: 150°C/hora

Ejemplo II:

25 Se mezclan en seco, como en el ejemplo I:

20 gramos de caolín KOLLOID

2,6 gramos de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Se añade a este polvo seco 20% de su peso en agua, y se amasa para obtener una pasta homogénea plástica.

Esta pasta se extruye a través de una hilerilla cilíndrica de 20 mm de diámetro, y se corta en rodajas de 5 mm de espesor el embutido así obtenido.

Las rodajas se secan en estufa como sigue:

8 horas a 50°C y a 95% de humedad

12 horas a 120°C al aire libre;

y se cuecen después como en el ejemplo I.

Ejemplo III:

Se mezclan en seco, en las mismas condiciones que en los ejemplos precedentes:

20 gramos de caolín KOLLOID

0,6 gramos de $LiNO_3$ (punto de fusión: 264°C).

El polvo seco así obtenido se pone en una estufa climática, en la que se mantiene durante 8 horas a 40°C y a 100% de humedad relativa.

El polvo así humectado se prensa y se cuece como en el ejemplo I.

Ejemplo IV:

Se mezclan en seco, en las mismas condiciones que en los ejemplos anteriores:

20 gramos de caolín KOLLOID

5,2 gramos de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Se apisona ligeramente este polvo en un crisol de porcelana y se le hace sufrir el tratamiento
5 térmico siguiente, al aire libre:

Velocidad de calentamiento: 150°C/hora

Mantenimiento a 550°C durante 5 minutos

Velocidad de enfriamiento: 150°C/hora.

Al polvo calcinado y enfriado obtenido, se
10 añade 10% de su peso en agua. Se homogeniza la mezcla por amasado en un triturador planetario de bolas, de ágata, que contiene 4 bolas de ágata de 20 mm de diámetro, y que gira a 400 r.p.m., durante 10 minutos.

Se prensa el polvo humectado a 500 kg/cm²,
15 en pastillas de 20 mm de diámetro y de 5 mm aproximadamente de espesor, que se secan.

Se cuecen a continuación las pastillas al aire según el ciclo térmico siguiente:

Velocidad de calentamiento: 600°C/hora

20 Mantenimiento a 900°C durante 12 horas

Velocidad de enfriamiento: 150°C/hora.

Ejemplo V:

Se mezclan en seco, en las mismas condiciones que en los ejemplos anteriores:

25 20 gramos de caolín KOLLOID

5,2 gramos de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Este polvo se apisona, se calcina, se humecta y se prensa como en el ejemplo IV.

Las pastillas se cuecen al aire según el ciclo térmico siguiente:

Velocidad de calentamiento: 600°C/hora

Mantenimiento a 800°C durante 24 horas

Velocidad de enfriamiento: 150°C/hora.

Ejemplo VI:

10 Se mezclan en seco, en las mismas condiciones que en los ejemplos anteriores:

20 g de caolín KOLLOID

5,2 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

15 El polvo obtenido se apisona, se calcina, se humecta y se prensa como en el ejemplo IV.

Las pastillas se cuecen al aire, según el ciclo térmico siguiente:

Velocidad de calentamiento: 600°C/hora

Mantenimiento a 1000°C, durante 6 horas

20 Velocidad de enfriamiento: 150°C/hora.

Ejemplo VII:

Se mezclan en seco, en las mismas condiciones que en los ejemplos precedentes:

20 gramos de caolín KOLLOID

25 0,8 gramos de $NaNO_3$ (punto de fusión: 307°C)

Se pone este polvo en una estufa climática, y se mantiene en la misma durante 8 horas, a 40°C y a 100% de humedad relativa.

5 Se prensa el polvo humectado a 500 kg/cm², en pastillas de 20 mm de diámetro y de 5 mm de espesor aproximado.

Las pastillas se cuecen al aire, según el ciclo térmico siguiente:

10 Velocidad de calentamiento: 600°C/hora
Mantenimiento a 900°C durante 12 horas
Velocidad de enfriamiento: 150°C/hora.

Ejemplo VIII:

Se prepara una solución constituida por:
50 ml de agua
15 1,14 g de Mg(NO₃)₂·6H₂O
1,04 g de Cu(NO₃)₂·2H₂O
1,210 g de C₆H₈O₇·H₂O (ácido cítrico).

Se lleva cuidadosamente esta solución a ebullición, y se mantiene la misma a ebullición durante
20 una hora, añadiendo agua para compensar la evaporación.
Al cabo de una hora, se reduce la solución hasta 6 ml aproximadamente.

Los 6 ml de solución se incorporan a 20 gramos de caolín KOLLOID, y la mezcla se amasa de tal
25 modo que se obtenga una pasta plástica homogénea.

Esta pasta se moldea por extrusión y se seca como en el ejemplo II.

Las rodajas secas se cuecen al aire, según el ciclo térmico siguiente:

- 5 Velocidad de calentamiento: 600°C/hora
 Mantenimiento a 900°C durante 6 horas
 Velocidad de enfriamiento: 150°C/hora.

Ejemplo IX:

- 10 Se mezclan en seco, en un triturador planetario de bolas, de ágata, que contiene 4 bolas de ágata de 20 mm de diámetro, que gira a 800 r.p.m, durante 15 minutos:

20 g de caolín KOLLOID
0,73 g de KCHO₂ (formiato de potasio).

- 15 El polvo obtenido se pone en una estufa climática, en la cual se mantiene durante 8 horas, a 40°C y a 100% de humedad.

- 20 El polvo así humectado se prensa a 500 kg/cm², en pastillas de 20 mm de diámetro y 5 mm aproximadamente de espesor.

Las pastillas se cuecen al aire, según el ciclo térmico siguiente:

- 25 Velocidad de calentamiento: 600°C/hora
 Mantenimiento a 1000°C durante 6 horas
 Velocidad de enfriamiento: 150°C/hora.

Ejemplo X:

Se mezclan en seco, como en el ejemplo anterior:

- 20 gramos de caolín KOLLOID
5 2,15 gramos de CaCl_2 anhidro (fusión a 307°C)
El polvo obtenido se deja durante 10 minutos en estufa climática, a 30°C y a 100% de humedad.
El polvo humectado se prensa a continuación y se cuece como en el ejemplo VII.

10 Ejemplo XI:

Se mezclan en seco, en las mismas condiciones que en el ejemplo IX:

- 20 gramos de caolín KOLLOID
0,7 gramos de NaNO_3
15 1,2 gramos de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (acetato de sodio).
Se apisona ligeramente este polvo en un crisol de porcelana, y se le hace sufrir el tratamiento térmico siguiente:
Velocidad de calentamiento: $150^\circ\text{C}/\text{hora}$
20 Mantenimiento a 500°C durante 15 minutos
Velocidad de enfriamiento: $150^\circ\text{C}/\text{hora}$.
El polvo obtenido se tritura a continuación durante diez minutos en un triturador planetario de bolas, de ágata, que contiene cuatro bolas de ágata
25 de 20 mm de diámetro y que gira a 800 r.p.m.

El polvo triturado se pone en una estufa climática a 40°C y a 100% de humedad, durante 8 horas.

Este polvo humectado se prensa y se cuece como en el ejemplo VII.

5 Ejemplo XII:

Se mezclan en seco, en las mismas condiciones que en el ejemplo IX:

20 gramos de caolín KOLLOID

4,4 gramos de oxalato de bario (BaC_2O_4).

10 Se apisona ligeramente el polvo obtenido en un crisol de porcelana, y se le hace sufrir el tratamiento térmico siguiente:

Velocidad de calentamiento: 150°C/hora

Mantenimiento a 500°C durante 10 minutos

15 Velocidad de enfriamiento: 150°C/hora.

El polvo calcinado obtenido se humecta, se prensa y se cuece como en el ejemplo IV. Las pastillas secadas se cuecen al aire según el ciclo térmico siguiente:

20 Velocidad de calentamiento: 600°C/hora

Mantenimiento a 900°C durante 6 horas

Velocidad de enfriamiento: 150°C/hora

Ejemplo XIII:

25 Se mezclan, en seco, en las mismas condiciones que en el ejemplo IX:

25 gramos de arcilla "Ball Clay" ("Arcilla Plástica")

4 gramos de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La arcilla "Ball Clay 672" (Grupo del caolín Inglés) presenta el análisis siguiente:

	<u>Análisis químico</u>	<u>Análisis racional</u>
5	SiO_2 46,76%	Materia arcillosa 72,0%
	Al_2O_3 36,42%	Materia micácea 20,5%
	Fe_2O_3 1,15%	Cuarzo 3,5%
	TiO_2 0,74%	Cal 0,3%
10	MgO 0,27%	Oxido férrico 1,2%
	CaO 0,34%	Titanio 0,7%
	K_2O 2,36%	Magnesia 0,3%
	Na_2O 0,40%	Materia orgánica 1,5%
15	Pérdida por calcinación 12,20%	

Análisis granulométrico

	Menor de 5 micras 96%
	Menor de 2 micras 94%
	Menor de 1 micra 87%
20	Menor de 0,5 micras 71%
	Menor de 0,2 micras 26%

Se apisona ligeramente el polvo en un crisol de porcelana, y se le hace sufrir el tratamiento térmico siguiente:

25 Velocidad de calentamiento: 150°C/hora

Mantenimiento a 550°C durante 10 minutos

Velocidad de enfriamiento: 150°C/hora.

Al polvo enfriado, se añaden 10 gramos de sílice triturada y 10% del peso total de agua. La sílice triturada, denominada "sílice triturada SNOWIT" (Producto SIMINAL, BELGICA) responde al análisis siguiente:

	<u>Análisis químico</u>	<u>Análisis granulométrico</u>
	SiO ₂ 99,502% (cuarzo)	Menor de 60 micras 99,47%
10	Fe ₂ O ₃ 0,028%	Menor de 75 micras 99,96%
	Al ₂ O ₃ 0,157%	Menor de 100 micras 100,0%

La mezcla obtenida se amasa en un triturador planetario de bolas, de ágata, que contiene 4 bolas de ágata de 20 mm de diámetro, y que gira a 400 r.p.m., durante 10 minutos.

El polvo humectado se prensa a continuación y se cuece como en el ejemplo XI.

A título de comparación, una mezcla de 25 g de arcilla y de 10 g de sílice preparada de una manera análoga pero sin adición de nitrato de calcio, debe cocerse hasta una temperatura de 1100°C para obtener un producto de densidad aparente similar.

Ejemplo XIV:

Se mezclan en seco, en un triturador planetario de bolas de ágata, que contiene cuatro bolas de

ágata de 20 mm de diámetro, y que gira a 800 r.p.m.,
durante 15 minutos:

20 g de caolín KOLLOID

2 g de CaCO_3

5 La mezcla se vierte en 200 ml de solución
0,05 molar de CaCl_2 (pH de la solución: 7,5).

La barbotina obtenida se mantiene durante 6
horas en agitación. Se deja reposar a continuación, a
la temperatura ambiente, durante 12 horas. La barboti-
10 na se filtra entonces, se seca durante 48 horas a 120°C ,
y se tritura de nuevo en las mismas condiciones que an-
teriormente. El polvo se humidifica durante 5 horas,
en estufa, a 50°C y a 100% de humedad.

Se prensa el polvo así obtenido en pastillas
15 de 15 mm de diámetro y de 3 mm aproximadamente de es-
pesor, a una presión de 600 kg/cm^2 .

Las pastillas se cuecen al aire según el ci-
clo térmico siguiente:

Velocidad de calentamiento: 300°C por hora

20 Mantenimiento a 900°C durante 20 horas

Velocidad de enfriamiento: 300°C por hora

Ejemplo XV:

Se mezclan en seco, como en el ejemplo XIV:

20 g de caolín KOLLOID

25 2 g de CaCO_3

La mezcla se vierte en 200 ml de solución 0,05 molar de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH de la solución: 12,5).

La barbotina así obtenida sufre los mismos tratamientos que en el ejemplo XIV. Las pastillas obtenidas a partir de esta barbotina se cuecen en las mismas condiciones que en el ejemplo XIV.

Ejemplo XVI:

Se procede como en el ejemplo XIV, salvo que la mezcla obtenida mecánicamente de arcilla y de carbonato de calcio se vierte en 200 ml de solución 0,05 normal de HCl.

Ejemplo XVII:

Se mezclan en seco, como en el ejemplo XIV;
20 g de caolín KOLLOID
2 g de CaCO_3

Se humecta el polvo obtenido con 30% de su peso de una solución 0,05 molar de CaCl_2 .

La pasta así obtenida se deja envejecer 24 horas, a la temperatura ambiente, en atmósfera saturada de humedad. Aquélla se seca durante 12 horas a 120°C , al aire libre. Seguidamente, se tritura como en el ejemplo XIV. El polvo se humidifica de nuevo en estufa climática, a 50°C , y a 100% de humedad, durante 24 horas.

Se prensa el polvo obtenido en pastillas y se cuece exactamente como en el ejemplo XIV.

Ejemplo XVIII:

Se mezclan en seco, como en el ejemplo XIV:

20 g de caolín KOLLOID

1,2 g de CaO

5 El polvo obtenido se humecta con 30% de su peso de una solución 0,05 molar de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La pasta así obtenida se pone en un autoclave, a 150°C durante 24 horas. Se seca a continuación, se tritura de nuevo, se humidifica nuevamente en estufa climática, se moldea en pastillas y se cuece como se ha descrito en el ejemplo XIV.

Ejemplo XIX:

15 Se mezclan en seco en un triturador de bolas de ágata, en las mismas condiciones que en los ejemplos precedentes:

25 g de caolín KOLLOID

1,35 g de CuCl_2 anhidro

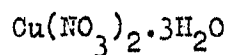
El polvo obtenido se pone, durante 8 horas, en estufa climática, a 40°C y a 100% de humedad.

20 El polvo humectado se prensa a 500 kg/cm², en pastillas de 20 mm de diámetro y aproximadamente 5 mm de espesor. Las pastillas se cuecen al aire, según el ciclo térmico siguiente:

25 velocidad de calentamiento: 600°C/hora
mantenimiento a 900°C durante 12 horas

velocidad de enfriamiento: 150°C/hora

Se preparan y se cuecen otras pastillas del mismo modo, reemplazando CuCl_2 por



5 CuSO_4 ó $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ejemplo XX:

Se mezclan en seco, en las mismas condiciones que en los ejemplos precedentes:

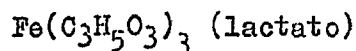
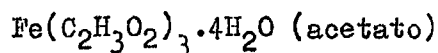
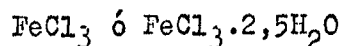
25 gramos de caolín KOLLOID

10 2,33 gramos de oxalato de hierro $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Se añaden a la mezcla 7 ml de agua y se amasa hasta obtener una pasta plástica. La pasta se extruye a través de una hilera de 20 mm de diámetro, cortándose el embutido obtenido en rodajas de aproximadamente 5 mm de espesor. Las rodajas se secan en estufa climática durante 8 horas, a 50°C a 95% de humedad, y a continuación 12 horas a 120°C.

15 Las rodajas se cuecen al aire, según el mismo ciclo térmico que para el ejemplo precedente.

20 Se preparan y se cuecen otras rodajas de la misma manera, reemplazando el oxalato de hierro por:



25 $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3$ (malato)

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ó $9\text{H}_2\text{O}$ (nitratos)

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (sulfato)

Ejemplo XXI:

Se mezclan en seco, en las mismas condiciones que anteriormente:

25 gramos de caolín KOLLOID

3,25 gramos de acetato de plomo anhidro

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

Se añaden al polvo obtenido 7 ml de agua, de tal modo que se obtenga una pasta plástica, como en el ejemplo precedente.

La pasta se moldea y se seca como en el ejemplo precedente. Las pastillas se cuecen según el ciclo térmico siguiente:

Subida a 600°C /hora

Mantenimiento a 950°C durante 12 horas

Enfriamiento a 150°C /hora

Se preparan y se cuecen pastillas de la misma manera reemplazando el acetato de plomo anhidro por:

$\text{Pb}_2(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (acetato básico)

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 10$ ó $3\text{H}_2\text{O}$ (acetato hidratado)

$\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (citrato)

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato)

Ejemplo XXII:

Se mezclan en seco, en las mismas condiciones

que anteriormente:

25 gramos de caolín KOLLOID

3,2 gramos de sulfato de zinc anhidro

Se añaden a la mezcla 8 ml de agua y la pasta plástica obtenida se moldea y se seca como anteriormente. Las pastillas se cuecen según el mismo ciclo térmico que en el ejemplo XIX.

Se preparan y cuecen otras pastillas de la misma manera reemplazando el sulfato de zinc anhidro por:

$Zn(C_2H_3O_2)_2$ (acetato)

$ZnCl_2$ (cloruro)

$Zn(NO_3)_2 \cdot 3$ ó $6H_2O$ (nitratos)

$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ ó $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (sulfatos)

La tabla siguiente presenta los valores medios de la densidad aparente y del módulo de tracción obtenidos para las muestras cuya fabricación se describe en los ejemplos que preceden. Estos valores representan una media referida a 10 medidas. La medida del módulo de tracción es la dada por el ensayo de Brasil (tracción indirecta).

Las diferentes proporciones en peso de compuestos metálicos añadidos a la arcilla en los ejemplos corresponden a proporciones molares que están comprendidas entre 1 y 40% con relación a la caolinita, cuyo

peso molecular es de 258 gramos, es decir también con relación a la alúmina contenida en la caolinita, dado que ésta responde a la fórmula: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Las sales metálicas se utilizan puras y secas.

- 5 Naturalmente, la invención no se limita en absoluto a las condiciones particulares de realización descritas en estos ejemplos.

TABLA

Ejemplo	Contenido en mi	Densidad	Módulo de ruptura
Núm.	neralizadores (% en peso de los óxidos)	aparente (g/cm ³)	por tracción (kgf/cm ²) (± 10%)
5	I	2,73	1,65
	II	1,97	1,60
	III	0,74	1,62
	IV	4,34	1,95
	V	4,34	1,60
10	VI	4,34	2,10
	VII	1,52	1,65
	VIII	2,91	1,80
	IX	2,30	1,62
	X	5,94	2,20
15	XI	3,37	1,85
	XII	14,82	2,25
	XIII	3,58	1,95
	XIV		1,77
	XV		1,79
20	XVI		1,75
	XVII		1,80
	XVIII		1,83
25			

REIVINDICACIONES

5 1ª.- Un procedimiento de tratamiento de la
arcilla, aplicable igualmente a toda composición cerámica a base de arcilla, caracterizado por el hecho de que se distribuyen en la arcilla iones metálicos susceptibles de formar el óxido correspondiente a una temperatura como máximo igual a la temperatura de cocción de la arcilla así tratada, manteniendo la arcilla en contacto con una fase líquida en condiciones tales que dichos iones pasan al menos en parte en la fase líquida y que se asegura la difusión de dichos iones en toda la masa de la arcilla.

10 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se asegura la disolución al menos parcial de dichos iones en la fase líquida a partir de una mezcla de la arcilla con un compuesto sólido presente en la arcilla o
20 añadido a ésta.

 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que lleva consigo la difusión de dichos iones en la
25 arcilla, en proporción molar comprendida entre 1 y 40%

y con preferencia entre 5 y 20% con relación a la alúmina de la arcilla, por puesta en contacto de la arcilla o de dicha mezcla con una fase líquida en la que dichos iones se encuentran en concentración de al menos 0,001 iones-gramo por litro.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que dichos iones se seleccionan entre los metales alcalinos, los metales alcalino-térreos, o los metales de transición.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que dicha difusión se realiza por impregnación de la arcilla por al menos un compuesto metálico en estado líquido, en solución o fundido.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto de impregnación se introduce en forma sólida, y con preferencia en forma de una sal hidratada soluble en su agua de hidratación.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5ª ó 6ª, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto es un nitrato alcalino-térreo.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado

por el hecho de que se mezcla con la arcilla al menos un compuesto sólido que contiene iones metálicos susceptibles de formar el óxido correspondiente a una temperatura como máximo igual a la temperatura de cocción de la arcilla después del tratamiento, y por el hecho
5 de que se mantiene la mezcla obtenida en contacto con una solución acuosa de los mismos iones durante un tiempo suficiente para asegurar la difusión de dichos iones en toda la masa de la arcilla.

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, caracterizado por el hecho de que se forma una barbotina o una pasta a partir de dicha mezcla, por medio de una solución acuosa capaz de disolver dichos iones o que contiene un compuesto soluble de
15 los mismos iones a una concentración de al menos 0,001 ion-gramo por litro.

20 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8ª ó 9ª, caracterizado por el hecho de que dichos iones son iones de calcio, introducidos en la arcilla en forma de carbonato o de óxido principalmente, y solubilizados en forma de cloruro o de hidróxido.

25 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 10ª, caracterizado por el hecho de que lleva consigo la calcinación

y/o la cocción de la mezcla que contiene la arcilla y dicho compuesto a una temperatura al menos igual a la temperatura de descomposición de dicho compuesto.

5 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª, caracterizado por el hecho de que la calcinación se efectúa a una temperatura comprendida entre 400 y 600°C.

10 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 12ª, caracterizado por el hecho de que lleva consigo el moldeo de dicha mezcla y su cocción a una temperatura comprendida entre 750 y 1100°C, y con preferencia entre 800 y 1000°C.

15 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado por el hecho de que la arcilla está constituida principalmente por caolinita.

15ª.- UN PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE LA ARCILLA.

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

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 SET. 1974

P.A.

Fernando de Elzaburu
Per Poder *Arta*