



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 278 528**

② Número de solicitud: 200600044

⑤ Int. Cl.:

C01F 7/42 (2006.01)

C01F 7/02 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **26.12.2005**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2007**

Fecha de la concesión: **23.09.2008**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
15.07.2008

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.11.2008**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

⑰ Titular/es:

**Universidade de Santiago de Compostela
Edificio CACTUS-Campus Sur
15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES**

⑱ Inventor/es: **Cerecero Fernández, Carmen;
Valcárcel Juárez, Víctor Andrés y
Gutián Rivera, Francisco**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento de obtención de fibras o cristales de α -alúmina por VLS mediante el control de atmósferas ligeramente oxidantes en sistemas que contienen Al metal y SiO_2 .**

㉑ Resumen:

Procedimiento de obtención de fibras o cristales de α -alúmina por VLS mediante el control de atmósferas ligeramente oxidantes en sistemas que contienen Al metal y SiO_2 . El procedimiento consiste en crecer fibras de α -alúmina utilizando de base el crecimiento de fibras de alúmina por VLS a partir de Al y SiO_2 y controlando la presión parcial de diversos agentes oxidantes situándose en la zona conocida como "oxidación activa del Al con formación de humo de corindón" y "oxidación activa del Si con formación de humo de sílice" según los diagramas de volatilidad Si- SiO_2 y Al- Al_2O_3 respectivos.



ES 2 278 528 B2

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de fibras o cristales de α -alúmina por VLS mediante el control de atmósferas ligeramente oxidantes en sistemas que contienen Al metal y SiO₂.

El corindón o α -alúmina es un mineral relativamente escaso que aparece en las rocas aluminosas, generalmente de tipo metamórfico, tales como mármoles, esquistos micáceos y gneises, aunque en ocasiones puede estar relacionado con rocas ígneas.

Debido a sus propiedades físicas, y especialmente químicas, eléctricas y térmicas, el corindón se utiliza en muchas aplicaciones. Por ejemplo, como soporte catalítico, aislamiento térmico, en refractarios, cerámicas avanzadas, etc.

Las peculiares características de la alúmina han convertido a este material en una de las principales fases dispersas, utilizada en forma de fibras, en muy diversas aplicaciones de tipo industrial. Las fibras con un alto porcentaje de alúmina y ausencia de fases vítreas son muy estables químicamente y se fabrican para su uso en composites y en refractarios donde se requieran altas temperaturas (T. F. Cooke, "Inorganic Fibers, A Literature Review", J. Am. Ceram. Soc., 74 [12] 2959-78, (1991)). Es por lo tanto de mucho interés proporcionar nuevos métodos para generar corindón y producir nuevas morfologías de este óxido.

En la patente española ES2146506, se describe un procedimiento de obtención de fibras cristalinas de alúmina por deposición Vapor-Líquido-Sólido (VLS) a partir de sílice y aluminio metal, en atmósferas inertes. Ver también, "Obtención de fibras de α -Al₂O₃ por VLS para su utilización en composites". V. Valcárcel. Publicación de Tesis en CD-ROM. ISBN: 84-8121-750-6; "Nobel Ribbon Shaped α -Al₂O₃ Fibers", V. Valcárcel, A. Pérez, M. Cyrklaff, and F. Guitián. Advanced Materials 10, Nº 16, (1370-1373), 1998. (Cover Item); "Development of Single Cristal α -Al₂O₃ Fibers by Vapour-Liquid-Solid Deposition (VLS) from Aluminium and Powdered Silica" V. Valcárcel, A. Souto, and F. Guitián. Advanced Materials, 10, nº 2, pp. 138-140, (1998).

En la patente ES2182684, se describe un procedimiento de obtención de fibras de alúmina monocristalinas utilizando el procedimiento VLS descrito en la patente ES2146506, anteriormente citada, pero en este caso la innovación consiste en el empleo de atmósferas que contienen gases de metales. "Method for Production of Alpha-Alumina Whiskers via Vapor-Liquid-Solid Deposition". V. Valcárcel, C. Cerecedo, F. Guitián, J. Am. Ceram. Soc. 86 [10] 1683-90 (2003). Según este procedimiento, el aluminio que se evapora reacciona con la sílice y empieza el mecanismo VLS, produciendo Si(l), Si(g), SiO(g) y Al₂O(g). La utilización de metales como el Ni permite trabajar a altas temperaturas, manteniéndose este metal líquido en el rango de interés. Una vez generadas gotas líquidas del metal en cuestión, las especies gaseosas se disuelven en ellas y reaccionan dando alúmina en forma de fibra precipitada por sobresaturación, consiguiéndose un notable aumento en la producción de fibras monocristalinas de alúmina. Otros procedimientos de interés en los que también se utiliza Al para la obtención de fibras de corindón tienen lugar en atmósfera de H₂ y vapor de H₂O. "Method of Growing Alpha-Alumina Single Cristal Ribbons", 1104715 published: Feb. 28, (1968). La corriente de gas se hace pasar a través de un crisol que contiene Al fundido, incorporando H₂O. Las reacciones con el H₂ y vapor de H₂O permiten la producción de cintas monocristalinas de alúmina. La patente US 3,514,256, consiste en hacer pasar una corriente de H₂ a través de dos crisoles, uno que contiene el Al fundido y otro un compuesto inorgánico que contenga enlaces Si-O. De esta manera se forman los cristales de corindón de diferentes formas: fibras, cintas, filamentos, etc. El H₂ empleado puede ser adicionado directamente o bien generado *in situ* a través de la reacción de H₂O(g) que contiene la corriente de gas argón con el Al que se está evaporando.

Una herramienta muy útil, y comúnmente empleada para el estudio de diferentes sistemas químicos, son los diagramas de volatilidad. Por ejemplo, los sistemas Si-SiO₂ y Al-Al₂O₃ han sido muy estudiados. "Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation"; Arthur H. Heder, Victor L. K. Lou. J. Am. Ceram. Soc., 73 [10] 2785-3128 (1990). "Graphical Displays of the Thermodynamics of High-Temperature Gas-Solid Reactions and Their Application to Oxidation of Metals and Evaporation of Oxides"; V. L. K. Lou, T.E. Mitchell and A.H.Heuer. J. Am. Ceram. Soc., 68 [2] 49-58 (1985).

En la presente propuesta de patente de invención se ha desarrollado un nuevo método que consigue la producción de fibras de α -Al₂O₃ por VLS (Vapor-Líquido-Sólido) en atmósferas en las cuales se lleva a cabo un control preciso de los agentes oxidantes, en función de los diagramas de volatilidad de Si-SiO₂ y Al-Al₂O₃, respectivamente. La novedad consiste en crecer fibras de alúmina controlando la presión parcial de diversos agentes oxidantes utilizando de base el crecimiento de fibras de α -Al₂O₃ por VLS a partir de aluminio y sílice.

A través de cálculos teóricos, teniendo en cuenta los diagramas de volatilidad respectivos, se hacen las modificaciones necesarias para poder situarnos en la zona conocida como "oxidación activa del silicio con formación de humo de sílice" y en la zona de "oxidación activa del aluminio con formación de humo de corindón" de los respectivos diagramas. Este mecanismo, junto con el VLS, da lugar a la producción masiva de fibras o cristales de corindón. Estas fibras tienen una morfología particular, pues están formadas por un entramado de fibras de α -alúmina entrecruzadas con diámetros de 0.1-10 micrómetros y longitudes de más de 1 mm, mezcladas por una capa continua de mullita, silicio y cristobalita. Con el procedimiento se consigue un fuerte incremento en la producción de cristales de α -Al₂O₃, lo que hace que este desarrollo sea de alto interés. La formación de silicio, mullita y cristobalita es un inconveniente que puede ser fácilmente eliminado mediante la acción selectiva de mezclas de ácidos en la proporción siguiente: mezclas de 3:2 de HNO₃ al 63% y HF al 40% para la eliminación de los subproductos.

ES 2 278 528 B2

Las fibras producidas pueden ser utilizadas en composites de matriz metálica como aluminio, titanio, magnesio, etc, utilizando procedimientos pulvimetalúrgicos, o bien en matrices cerámicas como alúmina, circona o mullita mediante procedimientos de hot-press, squeeze-casting, etc.

5 Procedimiento

El procedimiento propuesto se basa en controlar las presiones parciales del agente oxidante utilizando los diagramas de volatilidad de la Figura 1: Diagramas de volatilidad Si-SiO₂ (Figura 1a), y Al-Al₂O₃ (Figura 1b) 1550°C donde se representan las líneas de máxima presión parcial en equilibrio de las diferentes fases en el sistema para esa temperatura.

Para el control de esta presión parcial, puede utilizarse cualquier sistema, por ejemplo, haciendo pasar el argón a través de un recipiente que contenga hielo, a través de mezclas de gases que contengan oxidantes en proporciones controladas, mediante la colocación en el horno de esponjas u otros materiales porosos que contengan el agente oxidante adsorbido, o bien mediante la generación *in situ* de compuestos de carácter oxidante.

Considerando los diagramas de volatilidad respectivos, por ejemplo a 1550°C, (Fig 1), si se consigue mantener la presión parcial del agente oxidante en el margen de presiones <10⁻³ atm hasta 10⁻¹¹ atm el Al deja de estar en equilibrio con la Al₂O₃ y el mecanismo de reacción se denomina oxidación activa con formación de humo de corindón. De la misma manera, por debajo de esas presiones hasta 10⁻⁷ atm, el SiO(g) alcanza el equilibrio con SiO₂; teniendo lugar la oxidación activa del Si con formación de humo de sílice.

Si se considera de partida el mecanismo VLS sin la intervención de ningún agente oxidante, el aluminio reacciona con la sílice y empieza el mecanismo VLS, produciendo silicio y las especies gaseosas principales para la formación de las fibras Al₂O y SiO. Según este mecanismo, se generan gotas, y las especies gaseosas se disuelven en ellas y reaccionan dando alúmina precipitada por sobresaturación.

En el caso de que la atmósfera sea de carácter oxidante, por ejemplo argón con vapor de agua, si mantenemos su control podemos crecer cristales o fibras de alúmina en condiciones especiales, lo que permite un control total del proceso VLS. El agua es un agente fuertemente oxidante que reacciona con las especies gaseosas principales Al₂O(g) y SiO(g), precipitando alúmina y sílice. Según los diagramas de volatilidad de la figura 1, a 1550°C y en atmósferas oxidantes con presiones parciales de oxígeno mayores de 10⁻³ atm, se produce la pasivación del aluminio y por lo tanto no tiene lugar el mecanismo VLS. En la presente patente de invención, se presenta un procedimiento en el cual se puede controlar la atmósfera oxidante: por ejemplo, argón con vapor de agua, manteniendo en todo momento presiones parciales por debajo de 10⁻³ atm. Según el diagrama de volatilidad del Al-Al₂O₃, si las presiones parciales de vapor de agua se mantienen dentro de los márgenes de 10⁻¹¹ hasta 10⁻³ atm, el aluminio sufre una oxidación activa con formación de humo de corindón. En el caso del silicio, la oxidación activa con formación de humo de sílice tiene lugar en el margen comprendido entre 10⁻⁷ y 10⁻³ atm. Por lo tanto, en este procedimiento, a diferencia de cualquier otro procedimiento anterior, se consigue controlar la atmósfera oxidante y mantenerla en estos márgenes. Este mecanismo, junto con el mecanismo VLS da lugar a la formación de fibras de alúmina en grandes cantidades. Estas fibras están ligadas entre sí por un vidrio formado por mullita y sílice que se puede eliminar fácilmente por la acción de ácidos, como por ejemplo, mezclas de HNO₃ y HF, quedando las fibras de alúmina intactas.

En la Figura 2, se muestra una imagen de los cristales de corindón obtenidos, formados por un entramado de fibras blancas de alúmina y una zona de color negro que contiene una capa continua formada por mullita, silicio y sílice. Por tanto, los cristales tienen una morfología particular no descrita anteriormente.

En la figura 3 se muestran, A) Micrografía de un conjunto de fibras. B) Detalle de las fibras obtenidas. C) Análisis EDS de las fibras. Se ha comprobado a través de EDS (Espectroscopia por Dispersión de Energía), que las fibras están formadas principalmente por Al y O, aunque se aprecia también algo de Si que aparece en la zona de las puntas de las fibras. Microscópicamente se pueden observar fibras de alúmina entrelazadas y cubiertas por una capa continua cuya composición es Si, SiO₂ y mullita, variando la cantidad de uno y otro entre diversas medidas realizadas.

Estos resultados coinciden con el análisis de DRX (Difracción de Rayos X) de la Figura 4 donde se representa el DRX de las fibras y la capa que las une. La fase cristalina predominante corresponde a la α -Al₂O₃, aunque también se forma cristobalita y mullita. Hay que destacar que la propuesta de patente de invención se distingue de todos los otros procedimientos existentes en la literatura por varias razones:

- En este caso el mecanismo de crecimiento es el VLS y no la deposición Vapor-Sólido (VS),
- Se utilizan atmósferas ligeramente oxidantes controlando la presión parcial del agente oxidante mediante los diagramas de volatilidad, a diferencia de los otros procedimientos que utilizan presiones parciales de vapor de H₂O por encima de 10⁻³ atm.
- A la vez que crecen las fibras de α -Al₂O₃ con este procedimiento se obtienen otros subproductos como silicio, mullita y cristobalita.

ES 2 278 528 B2

Por tanto, lo novedoso es el control de la atmósfera oxidante en el proceso VLS, permitiendo que tenga lugar, sin llegar a pasivar el aluminio, y manteniendo las presiones parciales en el margen de oxidación activa del aluminio con formación de humo de corindón, y oxidación activa del silicio con formación de humo de sílice; es decir, presiones parciales del agente oxidante $<10^{-3}$ atm.

5

Ejemplo 1

El horno utilizado para la obtención de las fibras es de atmósfera controlada del tipo denominado de “pared fría”, cuya cámara tiene por dimensiones (30*35*40) cm y está recubierta completamente por un aislante de fibras cerámicas de alúmina. Este horno permite trabajar en condiciones de vacío, atmósferas inertes, oxidantes, etc. En este caso, la atmósfera controlada es de gas argón ligeramente oxidante, debido a la incorporación de pequeñas cantidades de agua, aunque también se pueden utilizar otros gases nobles, como por ejemplo, el helio, y otros oxidantes como el oxígeno.

10

En una bandeja de alúmina de (25*25*1.5) cm se coloca una mezcla totalmente homogénea de sílice en polvo de tamaño $<63 \mu\text{m}$ con el 10% de Ni también en polvo de tamaño de partícula $<63 \mu\text{m}$. Sobre la mezcla se colocan semienterradas varias piezas de aluminio de 4 mm de diámetro y 1 cm de longitud.

15

La muestra es introducida dentro del horno. Este horno está conectado a una fuente de gas argón cuyo flujo es de 80 l/h. Entre él y la fuente de gas se coloca un recipiente con hielo cuya presión de vapor de equilibrio a 0°C es de aproximadamente 10^{-3} atm.

20

Las condiciones de trabajo son las siguientes: una rampa de calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 3 h de permanencia a 1550°C y una rampa de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. El flujo de argón se mantiene constante durante la rampa de calentamiento y de meseta.

25

El resultado obtenido es una bandeja recubierta por fibras o cristales de corindón, con una producción entre 10 y 100 gramos.

Una vez obtenidas las fibras se introducen en un recipiente resistente con mezclas de ácidos, como por ejemplo, HNO_3 y HF concentrados para eliminar la capa de mullita y sílice que las liga, quedando las fibras de corindón intactas.

30

Las fibras son analizadas mediante DRX y SEM. En la Fig 4 se muestra el difractograma, donde se puede ver, principalmente, los picos que corresponden a la alúmina y en menor proporción, mullita y cristobalita. Estos resultados coinciden con el análisis EDS de la Fig 3, en el cual aparece mayoritariamente Al y O.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención masiva de fibras o cristales de α -alúmina con formación simultánea de silicio, mullita y cristobalita, en sistemas que contienen Al metal y SiO_2 , dentro de la zona de oxidación activa del aluminio con formación de humo de corindón y oxidación activa del silicio con formación de humo de sílice.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la atmósfera puede ser obtenida pasando gas puro argón sobre hielo a 0°C , y circulando esta mezcla gaseosa sobre los reactivos.

10 3. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, por el cual el silicio, la mullita y la cristobalita pueden ser eliminados por mezclas de ácidos dando lugar a fibras de alpha-alúmina puras.

15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, por el cual las fibras de alpha-alúmina pueden ser limpiadas por mezclas de 3:2 de HNO_3 al 63% y HF al 40%.

5. Utilización de las fibras obtenidas según las reivindicaciones 3 y 4 como refuerzo en composites conformados a través de métodos convencionales como por ejemplo, rutas pulvimetalúrgicas, hot-press, squeeze-casting, etc.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

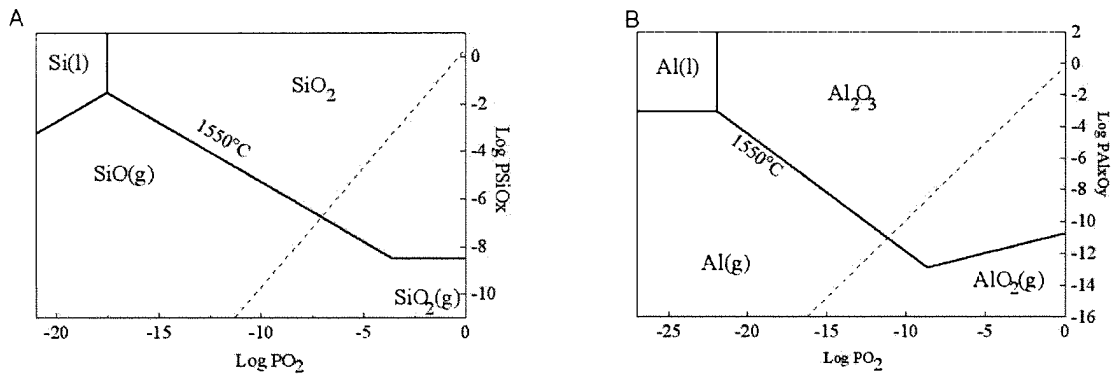


Figura 1 (A y B)



Figura 2

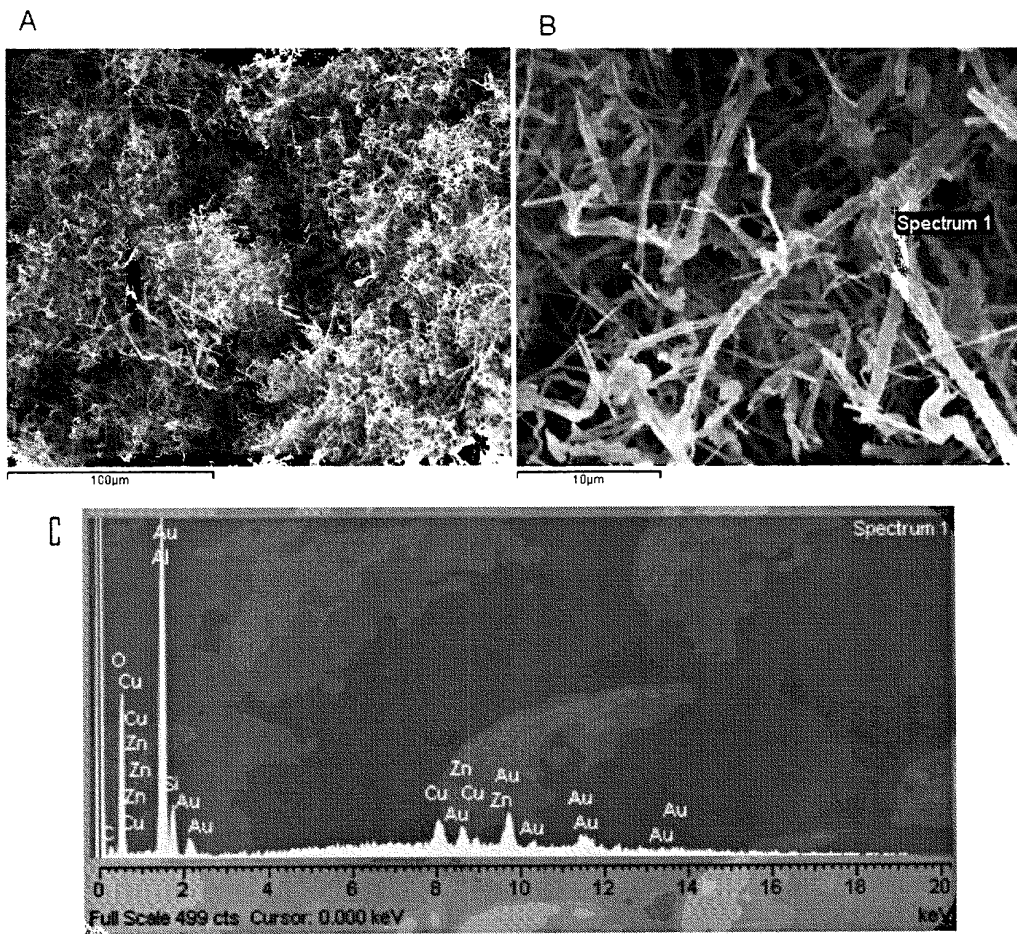


Figura 3

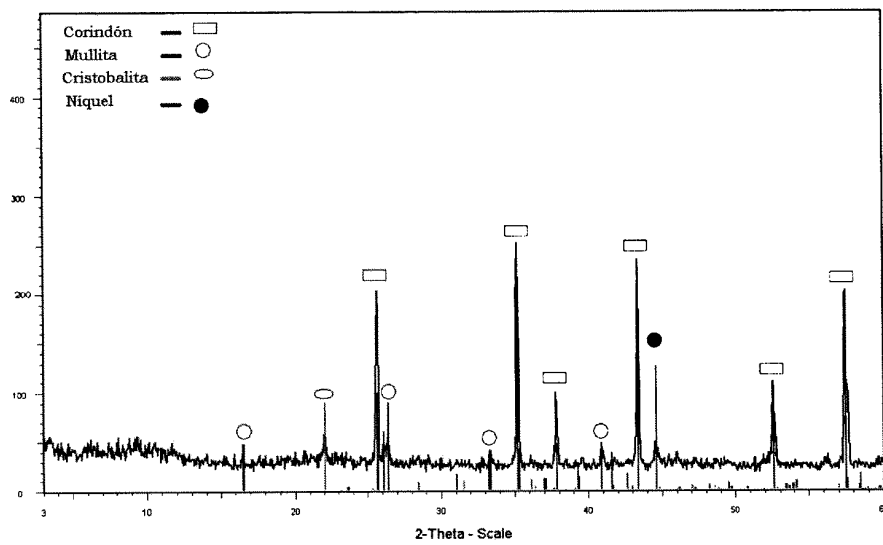


Figura 4



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 278 528

② Nº de solicitud: 200600044

③ Fecha de presentación de la solicitud: 26.12.2005

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C01F 7/42** (2006.01)
C01F 7/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2182684 B2 (UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA) 01.08.2004, todo el documento.	1,5
X	DICKON H.L. et al. "Formation of micron-sized and nanometer-sized single crystal alumina whiskers by displacement reactions" Journal of the European Ceramic Society. 08.04.2005 Vol. 26. Páginas 1561-1565. Todo el documento.	1,5
A	US 3077380 A (EUGENE WAINER et al.) 12.02.1963, todo el documento.	1-5

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 nº:

Fecha de realización del informe
05.07.2007

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/1