(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 924 598**

(21) Número de solicitud: 202130248

(51) Int. CI.:

C01B 33/22 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN B2

(22) Fecha de presentación:

19.03.2021

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

07.10.2022

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

28.12.2022

Fecha de concesión:

15.02.2023

(45) Fecha de publicación de la concesión:

22.02.2023

(73) Titular/es:

UNIVERSIDAD DE JAÉN (50.0%)
Campus Las Lagunillas, S/N
23071 Jaén (Jaén) ES;
UNIVERSIDAD DE ALMERÍA (25.0%) y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (25.0%)

(72) Inventor/es:

PÉREZ VILLAREJO, Luis;
ELICHE QUESADA, Dolores;
CARRASCO HURTADO, Bartolomé;
MARTÍNEZ MARTÍNEZ, Sergio;
GARZÓN GARZÓN, Eduardo y
SÁNCHEZ SOTO, Pedro José

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

(54) Título: **Procedimiento de preparación de materiales cerámicos, biocerámicos y refractarios de carácter básico con alto contenido en forsterita mediante molienda reactiva**

(57) Resumen:

Procedimiento de preparación de materiales cerámicos, biocerámicos y refractarios de carácter básico con alto contenido en forsterita mediante molienda reactiva.

Procedimiento de preparación de materiales cerámicos que contienen forsterita (ortosilicato de magnesio) a partir de un silicato laminar hidroxilado, de preferencia talco, que comprende mezclar una suspensión acuosa del silicato laminar hidroxilado con óxido de magnesio, secar la suspensión obtenida anteriormente a una temperatura de hasta 350ºC y el producto secado someterlo a un tratamiento mecanoquímico por activación mecánica en molino de bolas durante un tiempo de entre 0 y 40 horas, seguido de una etapa de tratamiento térmico de hasta 1200 °C durante un tiempo comprendido entre 60 y 150 minutos. Además, la invención se refiere a un material cerámico obtenible por el procedimiento descrito que comprende forsterita en proporción del 90-95 % en peso del material cerámico y a sus aplicaciones como material refractario básico o biocerámico.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de materiales cerámicos, biocerámicos y refractarios de carácter básico con alto contenido en forsterita mediante molienda reactiva

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de materiales cerámicos que contienen magnesio y silicio combinados en su composición química, con alto contenido en ortosilicato de magnesio ($2MgO.SiO_2$) fase cristalina denominada forsterita, preparación de biocerámicos y refractarios de carácter básico, así como sus aplicaciones y usos de interés.
Sector de la Técnica: Química. Productos minerales no metálicos diversos. Industrias manufactureras diversas y reciclaje. Materiales cerámicos y refractarios. Material estructural para construcción de hornos de alta temperatura (> 1500 ºC). Siderurgia y metalurgia. Biocerámicas (cerámicas biocompatibles).

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Como “refractarios básicos” se designan a un determinado número de materiales y productos refractarios donde la suma de los óxidos de magnesio, calcio y cromo es preponderante [Singer, F. y Singer S., Cerámica Industrial, Vols. 1, 2 y 3, Ed Urmo, Barcelona, 1971; Norton, F.H., Refractarios, traducción 3ª edición americana, Ed Blume, Barcelona, 1972; Baumgart, W., Process Mineralogy of Ceramic Materials, Publicaciones F. Enke, Stuttgart, 1984]. En este grupo se engloban a los materiales refractarios de cromita y forsterita que, si bien debían ser considerados como neutros, en parte pueden reemplazar a los refractarios puramente básicos. Los productos de transición son muy numerosos e interesantes por sus aplicaciones técnicas, tales como los de magnesia-cromita [Alper, A.M., Refractory Materials, Vol. 5: High-Temperature oxides, Part I: Magnesia, Lime and Chrome Refractories, Academia Press, New York and London, 1970].

Una extensa revisión de las investigaciones y estado de la técnica sobre materiales refractarios de forsterita ha sido previamente realizada, en particular considerando a esta fase cristalina como componente principal de materiales refractarios clasificados como de carácter básico [Alper, A.M., Refractory Materials, Vol. 5: High-Temperature oxides, Part I: Magnesia, Lime and Chrome Refractories, Academia Press, New York and London, 1970].
Dentro de la clasificación general de los materiales refractarios básicos, los materiales

refractarios de forsterita (orto-silicato de magnesio $MgSiO_4$) de composición química molar $2MgO.SiO_2$ y punto de fusión 1910 °C, se han venido preparando por tratamiento térmico a partir de silicatos naturales empleando materias primas con magnesio en elevada proporción, tal como el olivino de Noruega y dunitas y serpentinas de Rusia e India. Su nombre se debe a Adolarius Jacob Forster (1739-1806). La aplicación de la roca de olivino en el campo de los materiales refractarios se inició ya en 1925 por Goldschmidt [Singer, F. y Singer S., Cerámica Industrial, Vols. 1, 2 y 3, Ed Urmo, Barcelona, 1971]. Debería entonces denominarse "refractario de olivino" ya que el olivino es la materia prima original, pero sin embargo se aplica con frecuencia el término de "refractario de forsterita" como producto final de la manufactura. Las materias primas más comúnmente empleadas para la obtención de forsterita son el olivino de Noruega y las dunitas y serpentinas de Rusia y de la India.

La roca natural olivino es de color verde oliva, al que alude su nombre del latín "oliva", se compone de cristales mixtos de forsterita y fayalita (silicato de hierro $FeO.SiO_2$), junto con pequeñas cantidades de serpentina y, a veces, talco, variando las proporciones relativas de las diferentes fases minerales con la procedencia de la roca, de ahí que se den composiciones como $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2SiO_4$ [Alper, A.M., Refractory Materials, Vol. 5: High-Temperature oxides, Part I: Magnesia, Lime and Chrome Refractories, Academia Press, New York and London, 1970]. La única fase mineral con propiedades como refractario es la forsterita, siendo la fayalita un constituyente de las escorias metalúrgicas de hierro; el talco y la serpentina producen cantidades importantes de fase líquida por encima de 1500 °C, lo que repercute desfavorablemente en la refractariedad del material, más aún si se somete a una carga o esfuerzos termomecánicos [Ford, W.F., The Effect of Heat on Ceramics, Text-Book Series, Ed MacLaren and Sons Ltd., London, 1978].

Los materiales refractarios de forsterita no poseen, además, una reactividad apreciable con los de magnesita, son de muy baja conductividad térmica y pueden usarse en combinación con los refractarios de magnesita y cromo-magnesita hasta 1500 °C, con refractarios de alta alúmina hasta 1500 °C y con dolomita hasta 1400 °C, con buenas propiedades termomecánicas. El olivino con alto contenido en forsterita es un material refractario muy útil y al no presentar contracciones ni expansiones notables por tratamiento térmico (de -1 a 0 %, comparado con – 60 % para magnesita, -15 % para arcilla refractaria y + 15 % para cuarcita), ni tampoco modificaciones cristalinas o desprendimiento de gases durante el proceso térmico, se puede cortar de la roca natural en la forma deseada y utilizarse directamente para los fondos o superficies de los hornos, hornos de calentamiento y otras aplicaciones en las que sea útil un tipo de refractario sin apenas porosidad. También se puede utilizar el olivino

triturado y moldeado según interese aplicar [Alper, A.M., Refractory Materials, Vol. 5: High-Temperature oxides, Part I: Magnesia, Lime and Chrome Refractories, Academic Press, New York and London, 1970]. En general, el punto de fusión de un buen material refractario de forsterita se situaría sobre 1700 -1900 °C, según las impurezas presentes. Se suelen añadir aglomerantes adecuados para mantener unidas las partículas del refractario, como son cromita y magnesita caústica. Como requisito técnico, un verdadero “refractario de forsterita” debería ser aquél en el cual este silicato está presente en gran proporción como ortosilicato de magnesio (de composición química $2MgO.SiO_2$) y el hierro en forma de compuestos de tipo no silíceos, tal y como, por ejemplo, ferrita de magnesio ó magnesioferrita, para lo cual se adiciona óxido de magnesio. Pueden existir otras fases cristalinas, como la periclasa (MgO), enstatita y espinela.

Una composición típica de este tipo de materiales refractarios de forsterita sería aquél con 45-51 % en peso de MgO y 40-43 % de SiO_2 como componentes mayoritarios, junto a 7-8 % de Fe_2O_3, 0,2-0,8 % de CaO y 1,8-2 % de otros óxidos como cromo, titanio, aluminio, níquel y cobalto. No debe presentar una apreciable pérdida de peso por calcinación, pues una cierta proporción indicaría la presencia de silicatos con agua estructural no eliminada, como la serpentina [Watson, I., Industrial Minerals 1981 Refractories Survey, Ed B.M. Coope and E.M. Dickson, Metal Bulletin Ltd., 1981; Harben, P., The Industrial Minerals HandyBook 2nd Edition, Guide to Markets, Specifications & Prices, Ed Warwick Printing Company Ltd., England, 1995]. Materiales refractarios aislantes de forsterita, con porosidad total 44-70 %, se han obtenido a partir de mezclas de una roca ígnea compuesta casi enteramente de olivino y denominada dunita, con magnesita, estudiando la influencia de las materias primas de partida sobre las propiedades de los refractarios obtenidos [Stamenkovic, I., and Sigulinski, F., Proc. 3rd. Int. Meeting Modern Ceramics and Technologies, Rimini, Italia, 1976, 27-31].

En España se han logrado preparar y estudiar materiales refractarios de forsterita desde los años 70 del pasado siglo a partir de mezclas de serpentinas españolas, a veces magnéticas (al contener magnetita Fe_3O_4), y diversas magnesitas comerciales, comparando los materiales obtenidos con refractarios típicos de la bibliografía [Aleixandre, V. y González, J. Mª, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 1972, 11, 3-10]. En estas investigaciones, además de realizar un exhaustivo estudio bibliográfico sobre el estado de la técnica en cuanto a la obtención de forsterita hasta los años sesenta [Aleixandre, V. y González, J.Mª, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 1963, 2, 425-444; idem., Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 1967, 6, 19-42], se analizó el efecto de diversos mineralizadores sobre la síntesis de forsterita y se puso de manifiesto que es posible utilizar los refractarios de forsterita en hornos donde se tratan sustancias sensibles a la acción de la

sílice, al contrario de lo que ocurre con los silicoaluminosos.

Los refractarios de forsterita también son de utilidad para recubrir las paredes de las zonas de cocción de los hornos rotatorios de cemento [Baumgart, W., Silicates Ind., 1961, 24, 191-197]. Asimismo, los refractarios básicos de dolomita y magnesita poseen una resistencia al ataque de escorias mucho más elevada que los de forsterita, pero poseen una conductividad térmica mayor: por tanto, aumenta la pérdida de calor de tal modo que se necesita protección con un material aislante. Los revestimientos de hornos que emplean ladrillos de forsterita no necesitan de este tipo de protección, lo cual es una clara ventaja sobre los otros materiales. Por otro lado, otra propiedad de este tipo de refractarios es de hacerse aparentemente más elásticos a temperatura elevada y, como consecuencia, los crisoles fabricados con este material no se fisuran, lo que se conoce desde hace décadas [Konopicky, K., Les matériaux de construction réfractaires, Société d'éditions scientifiques, techniques et artistiques, París, 1961; Wecht, P., Sprechsaal, 1962, 95, 275-278]. Se ha indicado su uso en hornos rotatorios de cemento y regeneradores de hornos (horno Martin) y en la industria del vidrio, en este caso se emplea en recuperadores de hornos de vidrio, así como en la metalurgia del cobre y del plomo [Aleixandre, V., Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 1962, 1, 255-258; Aleixandre, V. y González, J.Mª, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 1967, 6, 19-42].

Asimismo, se han obtenido materiales cerámicos de forsterita y porcelanas de forsterita mediante reacción de óxido de magnesio con materias primas que contienen silicatos de magnesio, como son serpentina o bien talco [Kock, W.J. and Berry, J., Ceramic Industry, 1963, 80, 68-69; Harman, R., Lebeda, S. and Slosiar, J., Silikaty, 1968, 12, 19-28], comenzando una reacción en estado sólido a 1000 °C que se hace cuantitativa a 1200 °C, siguiendo el siguiente esquema (1-4):

1) la serpentina, de fórmula $Si_4Mg_6O_{10}(OH)_8$ se descompone en forsterita y sílice con eliminación del agua estructural del silicato.
2) la sílice se combina con el óxido de magnesio para dar más forsterita.
3) el talco, de fórmula $Si_8Mg_6O_{20}(OH)_4$ se descompone en enstatita y sílice con eliminación de agua estructural.
4) la enstatita y sílice se combinan por reacción con óxido de magnesio para dar lugar a forsterita, de punto de fusión cuando es una fase pura de 1910 °C, como producto final de dicha reacción de una forma cuantitativa.

Así, por ejemplo, se ha estudiado la síntesis de materiales refractarios utilizando también

residuos de serpentina con adición de MgO [Scheng, T.W., Ding, Y.C., Chiu, J.P., Minerals Engineering, 2002, 15, 271-275]. Por otra parte, pueden darse sustituciones iónicas en los cristales de forsterita que se forman por reacciones químicas en estado sólido, de tal modo que el magnesio puede ser reemplazado por calcio y por hierro, con variaciones de composición como $Ca(Mg,Fe)SiO_4$ según se ha demostrado mediante análisis químico de refractarios magnésicos [Lampropolou, P.G., Katagas, C.G. and Papamentellos, D.C., J. Am. Ceram. Soc., 2005, 88, 1568-1574]. Asimismo, es importante mencionar que el olivino y la forsterita se reducen por el carbono a temperaturas superiores a 1630 °C, así como por ferrosilicio y carburo de calcio, entre otros compuestos, dando lugar a la formación de vapores de magnesio y monóxido de silicio, también volátil. El propio hierro puede sustituir también al magnesio en los cristales de forsterita a temperaturas elevadas [Smith, P.L., Liddle, J. and White, J., Trans. J. Br. Ceram. Soc., 1985, 84, 62-69], aunque el hierro fundido parece que no afecta a los refractarios de forsterita hasta los 1800 °C [Gilghrist, J., Combustibles y Refractarios, Ed Alhambra, Madrid, 1967]. La forsterita puede producirse a partir de talco pero en presencia de carbono, mediante un proceso de reducción carbotérmica (carborreducción) y nitruración reactiva, en atmósfera de nitrógeno, lo que da lugar a la formación a su vez de nitruros y oxinitruros [Sugahara, Y., Fukaishi, A., Kuroda, K. and Kato, C., Clay Science, 1987, 29-35].

La Patente española ES 2080650 describe un procedimiento de preparación de nitruros y oxinitruros de silicio, aluminio y magnesio a partir de un silicato hidroxilado con aluminio y magnesio en su estructura (vermiculita) mediante reducción carbotérmica y nitruración.

Es importante mencionar en el estado de la técnica que la reacción directa en estado sólido entre los dos óxidos de alta pureza, el dióxido de silicio o sílice SiO_2 y el óxido de magnesio o periclasa MgO, para dar lugar a forsterita ha sido estudiada hasta 1500 °C [Ford, W.F., The effect of heat on ceramics, Institute of Ceramics Textbook Series, McLaren and Sons Ltd., London, 1967; Alper, A.M., Refractory Materials, Vol. 5: High-Temperature oxides, Part I: Magnesia, Lime and Chrome Refractories, Academic Press, New York and London, 1970]. Se ha encontrado que, aunque son lentas las reacciones químicas sólido-sólido, se forman dos silicatos, de fórmula Mg_2SiO_4 (forsterita, $2MgO.SiO_2$ y punto de fusión 1910 °C) y enstatita $MgSiO_3$ ($MgO.SiO_2$ y punto de fusión 1550 °C), como predice el diagrama de fases binario, con cantidades residuales de los dos óxidos sin reaccionar. Sólo se produce la fase de mayor punto de fusión, forsterita, en proporción mayoritaria manteniendo la temperatura de 1500 °C durante largos períodos de tiempo (superiores a 1 hora), además dependiendo de diversos factores, como es la naturaleza y composición química de las materias primas de partida, formándose incluso una delgada capa de la fase enstatita entre forsterita y sílice, fase que

después va reaccionando con MgO para originar por reacción y difusión más forsterita [Brindley, G.W. and Hayami, R., Philosophical Magazine, 1965, 12, 505-512; Mikhail, S.A. and King, P.E., Thermochimica Acta, 1992, 207, 95-102].

La patente norteamericana US 4977024 describe la preparación de un gránulo de óxido de magnesio recubierto de forma continua y uniforme con sílice o forsterita para su aplicación como relleno con resinas en electrónica, con excelentes propiedades aislantes y elevada resistencia al deterioro.

La forsterita también se ha logrado obtener en condiciones de laboratorio a partir de nitrato de magnesio hexahidratado como precursor del óxido MgO y una materia prima de sílice, como es el “Cabosil 600”, un gel de sílice comercial de alta superficie específica, descomponiendo primero el nitrato y con tratamientos térmicos prolongados a 1500 K durante tres días, enfriamiento, mezclado con agua, posterior molienda y tratamiento térmico final a 1550 K [Ball, M.C. and Sutherland, I., J. Mater. Chem., 1995, 5, 1459-1462].

Durante las últimas décadas, la preparación de materiales cerámicos con alto contenido en forsterita ha experimentado un cierto desarrollo teniendo en cuenta el procesado de tipo sol-gel y la formación de nanocomposites y materiales multifásicos [Brinker, C.J., Clark, D.E. and Ulrich, D.R., eds., Better Ceramics through Chemistry, Vol. 3, Ed Elsevier, Ámsterdam, 1987; Hench, L.L. and West, J.K., Chem. Rev., 1990, 90, 33-72]. De este modo, se han preparado y densificado materiales cerámicos de forsterita obtenidos a partir de precursores reactivos, partiendo de nitrato de magnesio, etanol absoluto y un alcóxido de silicio a 60 °C, con agitación hasta que se produce la formación de un sol; después éste gelifica, se trata a 100 °C y se calcina a 400 °C y después a 1200 °C y 1500 °C. Se obtienen materiales con forsterita en proporción mayoritaria, con densidades de 97 % de la teórica, partiendo de geles difásicos y 91 % de geles monofásicos, pero teniendo que someter a tratamiento térmico el material a 1200 °C durante 30 horas para eliminar la enstatita [Kazakos, A., Komarmeni, S. and Roy, R., Mater. Letters, 1990, 9, 405-409]. En definitiva, largos y diversos tratamientos térmicos de los precursores.

Con este procedimiento sol-gel, partiendo de alcóxidos, empleado ácido acético para un mezclado más íntimo, y en condiciones apropiadas para conformar el gel obtenido en forma de fibras, también se han logrado preparar a nivel de laboratorio fibras de forsterita nanocristalina que cristalizan a temperaturas tan bajas como 550 °C, con un crecimiento de grano a 800 °C, lo que da lugar a cristales de 20-30 nanómetros pero que precisan de un

tratamiento final a 1300 °C [Tsai, M.T., Materials Research Bulletin, 2002, 37, 2213-2226; Tsai, M.T., J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85, 453-458].

La síntesis de forsterita sin que contenga enstatita también ha sido conseguida en el estado de la técnica mediante la obtención de precursores poliméricos organometálicos de tipo poli(metacrilato), vía copolimerización de sales alcalinas del ácido metacrílico, con varias combinaciones de siloxano-metacrilato y metoxi-silil-metacrilato con metacrilato de magnesio, dando lugar a una conversión de los óxidos precursores durante la pirólisis en aire que origina rendimientos del 77 % del teórico [Hogan, M., Martin, E., Ober, C.K., Hubbard, C.R., Porter, W.D. and Cavin, O.B., J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75, 1831-1838]. Asimismo, en la síntesis de forsterita y enstatita por la vía sol-gel, se ha empleado incluso el propio metal magnesio y tetrametoxisilano o tetraetoxisilano, en diversas relaciones molares, en presencia de ácido clorhídrico como catalizador de la reacción de hidrólisis, de tal modo que la forsterita cristaliza a 500 °C [Ban, T., Ohya, Y. and Takashi, Y., J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82, 22-26]. Otros procedimientos por la vía sol-gel son de interés en la obtención de partículas nanoestructuradas de forsterita con una estrecha distribución de tamaños de partícula [Sanosh, K.D., et al., J. Alloys Comp., 2010, 495, 113-115] o bien por un método modificado mediante la vía sol-gel combinada con un tratamiento de molienda seguido de tratamiento térmico a 600-1000 °C [Mirhadi, S.M., et al., Ceram. Int., 2016, 42, 7974-7979].

Un renovado interés en la preparación de materiales cerámicos de forsterita se produjo en 1987 debido al descubrimiento técnico de las propiedades ópticas, como materiales de tipo LASER, de cristales de forsterita conteniendo, aproximadamente, un 0,4 % atómico de Cromo, en el rango cercano al infrarrojo de 1,167-1,345 µm. Las especies activas son los iones Cr(IV) que ocupan posiciones tetraédricas en el cristal de forsterita. Ello ha supuesto un desarrollo de gran interés técnico [Burlich, J.M., Beeman, M.L., Riley, B. and Kohlstedt, D.L., Chem. Mater., 1991, 3, 692-698; Park, D.G., Burlich, J.M., Geray, R.F., Dieckmann, R., Barber, D.B. and Pollock, C.R., Chem. Mater., 1993, 5, 518-524; Beecroft, L.L. and Ober, C.K., Adv. Mater., 1995, 7, 1009-1012]. De este modo se ha logrado obtener nanopartículas de forsterita dopadas con Cromo mediante pirólisis de un precursor por evaporación, condensación y oxidación empleando alta temperatura en fase gaseosa [Tani, T., Saeki, S., Suzuki, T. and Ohishi, Y., J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90, 805-808].

La patente norteamericana US 6632757 de 14 de octubre de 2003 describe la preparación de un material vitrocerámico de forsterita a partir de un precursor vítreo que puede ser dopado con 1 % de Cromo para dar lugar a una actividad óptica del mismo.

Partiendo de precursores organometálicos del tipo polimetacrilato, ya mencionados anteriormente, utilizados en la síntesis de forsterita, también se han preparado este tipo de materiales de forsterita dopados con cromo de interés por sus aplicaciones en tecnología LÁSER [Hogan, M., Martin, E., Ober, C.K., Hubbard, C.R., Porter, W.D. and Cavin, O.B., J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75, 1831-1838; Park, D.G., Hogan, M., Martin, E., Ober, C.K., Burlitch, J.M., Cavin, O.B., Porter, W.D. and Hubbard, C.R., J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77, 33-40].

Por otra parte, los materiales cerámicos de forsterita son difíciles de sinterizar [Shiono, T., Sato, R., Shiomi, H., Minagi, T., and Nishida, T., J. Soc. Mater. Sci. Japan, 1999, 48, 554-558] y de ahí la porosidad que presentan. No obstante, investigadores japoneses han conseguido la síntesis de materiales cerámicos de forsterita de alta densidad y transparentes utilizando precursores de tamaño nanométrico y elevada superficie específica, estudiando el efecto de la temperatura de sinterización, variación en el tamaño de partícula y grado de dispersión de dos precursores hidroxilados de óxido de magnesio en el material finalmente obtenido, con tratamientos térmicos hasta 1700 °C durante 10 horas [Sano, S., Saito, N., Matsuda, S., OACI, N., Haneda, H., Arita, Y. and Takemoto, M., J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89, 568-574].

Asimismo, materiales cerámicos conteniendo forsterita ya se consideraron con antelación también como potenciales aisladores de alta frecuencia [Ghosh, P.K. and Das, A.R., Trans. Indian Ceram. Soc., 1979, 38, 758-762] y para su aplicación como sustratos de resistencias en forma de películas delgadas [Somogyi, A. and Szebeni, S., 13th Szilikatip. Szilikattu Konference, Budapest, 1981, 290-295]. Los materiales cerámicos de forsterita muestran excelentes propiedades dieléctricas en el campo de las microondas, pero la variación en la frecuencia de resonancia con la temperatura limita sus aplicaciones prácticas, por lo que se han modificado mediante adición de óxido de titanio a los óxidos de magnesio y silicio (99,9% de pureza), utilizados como materias primas, lo que también altera su sinterización y propiedades dieléctricas [Tsunooka, T., Andréu, M., Higashida, Y., Sugiura, H. and Ohsato, H., J. Eur. Ceram. Soc., 2003, 23, 2573-2578]; o bien mediante sustitución de magnesio por calcio y manganeso para lograr mejorar estas propiedades [Sugiyama, T., Tsunooka, T., Kakimoto, K. and Ohsato, H., J. Eur. Ceram. Soc., 2006, 26, 2097-2100], incluso con adición de borosilicato de litio a materiales de forsterita obtenidos por síntesis de precursores de MgO y SiO_2 tratados a 1350 °C durante 4 horas [Sasikala, T.S., et al., J. Alloys Comp., 2008, 461, 555-559].

En las últimas décadas los progresos de la moderna metalurgia y las nuevas tecnologías han llevado asociados la utilización de materiales con mejores prestaciones y, en este sentido,

son importantes los materiales refractarios de alta calidad. Además de esto, la necesidad de ahorro energético precisa del uso de materiales refractarios aislantes, como pueden ser los de forsterita. Aunque la refractariedad de los materiales con forsterita en proporción mayoritaria es alta, teóricamente la forsterita funde a 1910 °C como ya se ha mencionado, su resistencia a los cambios bruscos de temperatura o choque térmico es relativamente baja [Alper, A.M., Refractory Materials, Vol. 5: High-Temperature oxides, Part I: Magnesia, Lime and Chrome Refractories, Academic Press, New York, 1970]. Para mejorar la resistencia al choque térmico de los materiales refractarios de forsterita, se han realizado diversas modificaciones en la preparación de los mismos. Una de ellas, desde investigaciones muy anteriores, ha sido emplear diversas adiciones de magnesia y rutilo, estudiando la influencia de dichas adiciones en las propiedades de los refractarios obtenidos [Ringh, R., et al., Bull. Soc. Franc. Ceram., 1957, 35, 21-35]. Otras modificaciones han conseguido una disminución de la temperatura de sinterización del refractario de forsterita y se mejoran también las propiedades con la adición de un 2 % de rutilo [Birgis, L.G. and Fahim, M.A., Ceramurgia, 1977, 315-320]. Incluso se han logrado preparar refractarios de cromo-forsterita con propiedades parecidas a los de cromo-magnesita, pero de coste inferior [Uzberg, A., Bron, V.A. and Vidrina, J.A., Ogneupory, 1970, 35, 23-31]. Una mejora importante en las propiedades mecánicas y resistencia al choque térmico de este tipo de materiales refractarios de forsterita, se ha logrado mediante su obtención a partir de silicato de zirconio (zircón) y óxido de magnesio por reacción en estado sólido, lo que da lugar a un material compuesto de forsterita y óxido de zirconio, siendo éste último el responsable de esta mejora [Yangyun, S. and Brook, R.J., Ceram. Int., 1983, 38-46].

En la patente norteamericana US 5204298 se describe un refractario monolítico de carácter básico con una composición química de 65-96 % de MgO y que contiene como fases cristalinas óxido de zirconio cúbico y forsterita, con porosidad aparente de 7 % o inferior, densidad de 3,2 g/cm^3 y excelente resistencia a penetración y a corrosión por escorias, además de excelentes prestaciones en servicio, con aplicación en siderurgia en hornos de fabricación de acero. La patente norteamericana US 5453408 describe la preparación de una arena refractaria de alto contenido en forsterita para su uso en siderurgia, con una relación MgO:SiO_2 en peso de, al menos, 1,2, densidad de 3 g/cm^3 y punto de fusión de 1610 °C, siendo de un 50 % en peso de forsterita, al menos, de 5 a 15 % de un agente con carbono, como aglomerante, y 8 a 27 % en peso de maghemita sintética. Otro tipo de composición de arena refractaria de forsterita sintética se describe en la patente norteamericana US 5576255. Por otra parte, la activación mecánica por molienda reactiva es un procedimiento de utilidad en síntesis de materiales, produciéndose reacciones mecanoquímicas. En estas reacciones

mecanoquímicas se dan procesos que en otras condiciones no se llevarían a cabo y en las que intervienen tanto la deformación plástica de las partículas como el aumento de microtensiones y defectos en las mismas, incluso a nivel molecular y de enlaces químicos, que actúan en un sentido favorable para conseguir transformaciones de importancia en procesos no convencionales de estado sólido y que pueden verse más favorecidas por un tratamiento térmico posterior [Tkácová, K., Mechanical Activation of Minerals, Elsevier, Amsterdam, 1989; Yariv, S., and Lapides, I., J. Mater. Synt. Proc., 2000, 8, 223-233; Beyer, M.K., and Clausen-Schaumann, H., Chemical Reviews, 2005, 105, 2921-2948; Wieczorek-Ciurowa, K., and Gamrat, K., Mechanochemical syntheses as an example of green processes, J. Thermal Anal. Calorim., 2007, 1, 213-217; Baláž, P., et al., Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 7571-7637].

En concreto, en la síntesis de forsterita empleando este tipo de tratamiento, se han empleado diversos precursores inorgánicos, como son sílice amorfa y carbonato de magnesio [Fathi, M.H. and Kharaziha, M., Mater. Letters, 2008, 62, 4306-4309], además de talco de alta pureza y carbonato de magnesio [Tavangarian, F. and Emadi, R., J. Alloys Comp., 2009, 485, 648-652; Tavangarian, F., et al., Powder Technol., 2010, 198, 412-416]. Con 10-100 horas de activación mecánica por molienda y tratamientos a 1000 °C -1200 °C se pueden obtener materiales de alto contenido en forsterita. Si se emplea talco de alta pureza y MgO, como materias primas de partida, con tratamientos de molienda de 5 horas seguido de tratamiento térmico a 1000 °C durante 1 hora, pueden obtenerse tamaños de partícula de forsterita de 40 nanometros, o bien con una molienda de 20-60 horas y tratamientos a 1200 °C, durante 1 hora, para una mejor sinterización del material resultante [Tavangarian, F. and Emadi, R., Mater. Res. Bull., 2010, 45, 388-391].

En cuanto a materiales biocerámicos a base de forsterita para regeneración ósea, en general se han obtenido mediante síntesis por la vía sol-gel a partir de distintos precursores, como son sílice coloidal y nitrato de magnesio hexahidratado, realizando un envejecimiento durante 24 horas a 60 °C, secado a 120 °C durante 48 horas y tratamiento térmico entre 1100-1300 °C durante 3 horas [Ni, S., et al., Ceram. Int., 2007, 33, 83-88]. Otros métodos de síntesis de forsterita como material biocerámico precisamente se han llevado a cabo a partir de talco y $MgCO_3$ con ajuste de una relación molar $MgO:SiO_2$ de 2:1 ó bien 5:1 y formación de precursores nanoestructurados [Tavangarian, F. and Emadi, R., Mater. Letters, 2011, 65, 740-743; Tavangarian, F., and Emadi, R., Ceram. Int., 2011, 37, 2275-2280].

Materiales de forsterita con alta porosidad para aplicaciones biomédicas también se han

obtenido empleando hidroxicarbonato de magnesio y sílice mediante molienda durante 10 horas y tratamiento térmico a 900 °C [Saidi, R., et al., J. Sol-Gel Sci. Technol., 2017, 81, 734-740]. En los últimos años también se ha estudiado la fabricación de materiales compuestos seda-forsterita utilizando precursores inorgánicos y la proteína fibroína de la seda para aplicaciones en ingeniería de tejidos [Teimouri, A., et al., Ceram. Int., 2014, 40, 5405-6411]. Recientemente se han obtenido materiales nanocristalinos de forsterita por reacción en estado sólido a partir de cenizas de cascarilla de arroz, subproducto industrial que contiene SiO_2 en proporción mayoritaria, con MgO previamente calcinado en cantidades estequiométricas para la síntesis de forsterita, empleando un tratamiento de molienda de 12 horas y un posterior tratamiento térmico del producto resultante a 700-1000 °C, encontrando una proporción mayoritaria de forsterita a 1000 °C [Mathur, L., et al., Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 2018, 57, 112-118].

Como ha quedado expuesto anteriormente en detalle, existen varios procedimientos en el estado de la técnica con utilidad manifiesta para la obtención y fabricación de materiales cerámicos, biocerámicos y refractarios que contienen forsterita en proporción mayoritaria y que evidencian un alto interés tecnológico, pero se parte de materias primas en forma de rocas muy compactas, como el olivino, la dunita o la serpentina, o bien reactivos metalorgánicos que son de precio y pureza elevados. Estos últimos precursores, además, se presentan en estado líquido a temperatura ambiente y, en general, suelen ser fácilmente inflamables, lo que lleva asociado otra serie de inconvenientes, como son el uso de disolventes no acuosos, con frecuencia también inflamables, con alto coste relativo y condiciones especiales de manipulación en atmósferas protegidas o inertes para evitar la humedad ya que se puede provocar incluso su hidrólisis, además de originar residuos y problemas medioambientales por su toxicidad.

Como mayor inconveniente, se señala el coste elevado que llevaría asociado un escalado de este tipo de procedimientos de invención, hasta ahora nivel de laboratorio, restringiéndolos a la obtención de cantidades pequeñas de materias primas precursoras, de elevada pureza, para la fabricación de piezas de tamaño reducido destinadas a aplicaciones especiales o muy puntuales. En definitiva, se ha prestado escasa atención a la preparación de materiales con alto contenido en forsterita partiendo de materias primas inorgánicas relativamente asequibles, con una pureza media y a un moderado o bajo coste, sin utilizar reactivos metalorgánicos.

La patente española P200900844 (Procedimiento de obtención de un material cerámico de

forsterita), con número de publicación internacional WO 2010/109051 A1 y número de solicitud internacional PCT/ES2010/070175, describe un procedimiento de obtención de un material cerámico a partir de talco de pureza media que comprende mezclar una suspensión acuosa del mismo con MgO, secado de la suspensión obtenida a una temperatura de hasta 350 °C y tratar el producto a una temperatura de hasta 1600 °C. Además, la invención se refiere a un material cerámico obtenible por el procedimiento descrito que comprende forsterita en una proporción de entre un 70 % y un 95 % en peso del material cerámico y a sus aplicaciones como material refractario.

Una clara ventaja, tanto del procedimiento anterior de la invención como de la presente y otros del estado de la técnica, es la utilización de talco como materia prima. El talco es un silicato mineral con relativa abundancia en España, en provincias como León o Málaga, y otros países de Europa. Puede obtenerse finamente dividido a partir de la roca original, con pureza elevada o media y a un coste relativamente bajo [Rodas, M., Galán, E. y La Iglesia, A., Bol. Geol. Min., 1979, 3, 18-24; Harben, P. W., The Industrial Minerals Handy Book, second edition, Warwick Printing Company Limited, England, 1995]. El uso de talco con impurezas también es una clara ventaja en el presente procedimiento de la invención, siempre y cuando éstas sean de otros silicatos, como la serpentina ya mencionada, o los de tipo clorita, grupo de silicatos laminares que pueden contener hierro y magnesio en su estructura [Brindley, G.W. and Lemaitre, Chemistry of Clays and Clay minerals, Monograph No. 6, ed. A.C.D. Newman, The Mineralogical Society, London, 1987].

El objeto de la invención es un procedimiento de preparación de materiales cerámicos, biocerámicos y refractarios de carácter básico con alto contenido en ortosilicato de magnesio de fórmula $2MgO.SiO_2$ o también Mg_2SiO_4 y que se denomina forsterita. Se parte de otro silicato de magnesio pero hidroxilado, de preferencia talco, y se mezcla con polvo de óxido de magnesio en proporción estequiométrica para conseguir la síntesis de forsterita y que su contenido sea el máximo posible. La mezcla se somete a un tratamiento mecánico de activación mecanoquímica mediante una molienda intensiva de alta energía, a temperatura ambiente, que favorece tanto la homogenización y mezcla íntima de los compuestos empleados, como la reacción de tipo mecanoquímico entre los productos de descomposición del talco con el óxido de magnesio adicionado.

El precursor reactivo como polvo obtenido en la molienda se trata térmicamente a una temperatura de entre 1000-1200 °C para que se produzca la reacción, activada mecanoquímicamente, que da lugar a la formación de forsterita. Por tanto, no es necesario

llegar a temperaturas tan elevadas como 1400-1600 °C para conseguir un material con alto contenido en forsterita, tal y como queda reflejado en el estado de la técnica empleando este mismo tipo de precursores inorgánicos, en particular en una Patente española anterior (P2345648) al estado de la técnica.

En una realización preferida del material cerámico con el procedimiento de la invención se obtienen materiales cerámicos, biocerámicos y refractarios con las siguientes características: densidad aparente de 2,76 g/cm^3 o inferior; porosidad abierta de entre 12 % y 15% en volumen; coeficiente de dilatación térmica medio entre 20 y 900 °C de entre 11,52 x 10^{-6} x °C^{-1} y 11,82 x 10^{-6} x °C^{-1}, resistencia a los cambios bruscos de temperatura, en número de ciclos desde temperatura ambiente a 950 °C y enfriando en agua, un mínimo de 3 ciclos; composición química (% en peso): SiO_2, 41 %; MgO, 53 %; Fe_2O_3, < 3 %, TiO_2 < 0.5 %; CaO < 1 % y una relación molar MgO:SiO_2 de 2:1, presentando una proporción de forsterita ($2MgO.SiO_2$) que puede llegar a ser >90 % en peso.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de materiales cerámicos que contienen magnesio y silicio combinados en su composición química, con alto contenido en ortosilicato de magnesio ($2MgO.SiO_2$) o forsterita, preparación de biocerámicos y refractarios de carácter básico, así como las aplicaciones y usos de interés de estos materiales. Se realiza una activación mecanoquímica de las materias primas empleadas para favorecer tanto el mezclado íntimo de las mismas como las reacciones de síntesis de forsterita del precursor reactivo obtenido con un tratamiento térmico posterior.

Se parte de materias primas inorgánicas relativamente asequibles, no necesariamente de alta pureza o incluso como subproductos y a moderado o bajo coste, sin utilizar precursores metalorgánicos y disolventes. La invención posee ventaja técnica en cuanto a que no se utilizan como materias primas precursores metalorgánicos, generalmente inflamables y de alta pureza, con precio elevado, que implica uso de disolventes no-acuosos, también generalmente inflamables, con alto coste relativo y condiciones especiales de manipulación como son atmósferas protegidas o inertes para evitar hidrólisis, con generación de residuos y problemas medioambientales.

Una ventaja del procedimiento de la invención es la utilización de un silicato de magnesio natural como es el talco empleado como materia prima, de abundancia relativa en España y

otros países, que se puede obtener con facilidad en estado finamente dividido (dureza 1 en la Escala Mohs) a bajo coste. El uso de talco como materia prima, aunque sea con impurezas que así se revaloriza como subproducto industrial, es una clara ventaja siempre y cuando éstas sean de silicatos, como serpentina y/o clorita, o incluso carbonato de magnesio, ya que todas estas impurezas contienen Silicio y Magnesio en distinta proporción relativa de interés para la obtención de forsterita.

El efecto del tratamiento mecánico por molienda intensiva de alta energía de las materias primas empleadas actúa ventajosamente en el procedimiento de la invención para la síntesis de forsterita, con un aumento notable de la reactividad química mediante una vía de reacción de tipo mecanoquímico para favorecer así la reacción de formación de dicha fase en proporción mayoritaria, combinándose además con un tratamiento térmico posterior del producto originado en la molienda.

Con el procedimiento de la invención se obtienen con ventaja materiales cerámicos, biocerámicos y refractarios con forsterita (ortosilicato de magnesio) en proporción mayoritaria y dicho procedimiento permite su fácil escalado.

Las aplicaciones industriales de los materiales con alto contenido en forsterita que se obtienen con el procedimiento de la invención son las siguientes: como sustrato rígido, filtro, aislante térmico, soporte de catalizadores y para la fabricación de materiales avanzados con uso en aplicaciones de alta temperatura, siendo 1800ºC el máximo de temperatura de uso, para zonas expuestas al calor (hornos de cemento, metalurgia, siderurgia, etc.), así como en la obtención de materiales de ingeniería para posibles aplicaciones LÁSER y materiales biocerámicos.

Descripción detallada de la invención

Para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención es posible utilizar como compuestos de partida silicatos laminares hidroxilados, silicatos caracterizados por una estructura de dos capas o silicatos expansibles caracterizados por una estructura de tres capas. Como ejemplos de silicatos laminares que se pueden utilizar cabe citar caolinita, moscovita, pirofilita, talco, vermiculita o clorita, siendo talco el que presenta más ventajas debido a su alto contenido en óxidos de magnesio y silicio en relación al resto.

Se parte de talco, silicato laminar hidroxilado contenido en proporción mayoritaria en la roca

de donde procede como materia prima, pudiendo triturarse con relativa facilidad dada su escasa dureza en la escala de Mohs. Esta materia prima, finamente dividida tal y como se puede disponer de ella industrialmente, se mezcla preferentemente con óxido de magnesio calcinado y también finamente dividido en proporción estequiométrica para la obtención de forsterita.

La roca de talco se tritura previamente hasta llegar a un tamaño de partícula con diámetro medio de, al menos, 0,100 mm y se mezcla con la proporción estequiométrica de óxido de magnesio, finamente dividido, por homogeneización con agua de la pasta resultante; preferentemente la suspensión acuosa debe contener también acetona (propanona) para evitar, en la medida de lo posible, la hidratación de los granos más pequeños de óxido de magnesio que son los más reactivos al ponerlos en medio acuoso.

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de materiales cerámicos, biocerámicos y refractarios de carácter básico con alto contenido en forsterita mediante molienda reactiva, que comprende las siguientes etapas:

a) Mezclar una suspensión acuosa de talco de composición:
-SiO_2 entre 46,3% y 63,1% en peso,
- MgO entre 29,10% y 32,90% en peso
- Al_2O_3 entre 0,29% y 3% en peso
- Fe_2O_3 entre 0,15% y 3,4% en peso
- TiO_2 entre 0,05% y 0,13% en peso
- CaO entre 0,19% y 1,50% en peso
- Na_2O entre 0,04% y 0,10% en peso
- K_2O entre 0,00% y 0,41% en peso
- pérdida por calcinación a 1000ºC entre 5,04% y 8,02%

con óxido de magnesio calcinado a una temperatura mínima de 1700 ºC y con un contenido mínimo del 97% en peso de partículas de tamaño inferior a 0,063 nm en proporción comprendida entre 70 y 80% en peso del talco y entre 20 y 30% de óxido de magnesio;

b) Secar la suspensión obtenida en el paso (a) a una temperatura de hasta 350 °C;

c) Molienda del producto del paso (b) para homogenización, reducción del tamaño de las partículas e inducir la activación mecanoquímica en un molino de bolas planetario con jarro realizado en esteatita y bolas del mismo material;

d) Prensado uniaxial del producto obtenido en la etapa c); y

e) Tratamiento térmico del producto del paso (c) a una temperatura de hasta 1200 °C.

En un modo de realización preferente del procedimiento de la invención, el talco y el óxido de magnesio de la etapa (a) se trituran previamente a un tamaño de partícula con diámetro medio de, al menos, 0,100 mm.

En otro modo preferente de realización, la suspensión acuosa de la etapa (a) contiene acetona en una proporción del 50% en volumen.

En una realización preferente, el secado de la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 250 °C y 350 °C durante un tiempo de entre 30 y 120 minutos.

En otra realización preferente, el secado de la etapa (b) se lleva a cabo en dos subetapas:

b1) Secado al aire a una temperatura de entre 90 °C y 120 °C, durante un tiempo de hasta 15 horas.
b2) Secado posterior al paso (b1) a una temperatura de entre 250 °C y 350 °C, durante un tiempo de entre 30 y 120 minutos.

El producto obtenido en polvo se somete posteriormente a una etapa de tratamiento térmico, la cual sería la etapa (e). Hay posibles alternativas de realización:

En una realización preferente, el tratamiento térmico de la etapa (e) se lleva a cabo en las siguientes subetapas:

e1) Tratamiento térmico a una temperatura de hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de entre 40ºC y 80°C por hora, durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos;
e2) El producto obtenido en (e1) se trata a una temperatura de hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de entre 40 º y 80 °C por hora, durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos; y
e3) El producto obtenido en (e2) se trata a una temperatura de entre 1100°C y 1200 °C a una velocidad de calentamiento de unos 60°C por hora durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos.

Alternativamente, el tratamiento térmico de la etapa (e) se lleva a cabo a una temperatura entre 1100°C y 1200°C a una velocidad de calentamiento de unos 60°C por hora durante un

tiempo de entre 60 y 150 minutos.

En otra alternativa, el tratamiento térmico de la etapa (e) se lleva a cabo a una temperatura de 1200 °C durante un tiempo de entre 30 y 150 minutos.

Esta etapa (e) puede llevarse a cabo en distintos tipos de horno y puede efectuarse también en continuo, por ejemplo, en hornos de tipo túnel y no es necesaria una atmósfera inerte, simplemente en atmósfera de aire. La síntesis de forsterita $2MgO.SiO_2$ (57,14 % en peso de MgO y 42,85 % de SiO_2), como ortosilicato de magnesio de fórmula Mg_2SiO_4 transcurre por reacción de activación mecanoquímica y posterior activación térmica en estado sólido.

El precursor obtenido en la molienda se trata térmicamente a una temperatura de entre 1000-1200 ºC para que se produzca la reacción, activada mecanoquímicamente, que da lugar a la formación de forsterita. Por tanto, no es necesario llegar a temperaturas tan elevadas como 1500 ºC-1600 ºC como se describe en otros procedimientos partiendo de materias primas similares, mencionados en el estado de la técnica, para conseguir un material con alto contenido en forsterita.

La reacción de descomposición térmica del talco a 800 ºC-1000 ºC con formación de silicato de magnesio $MgSiO_3$ y sílice (SiO_2) es la siguiente:

$$Si_8Mg_6O_{20}(OH)_4 = 6MgSiO_3 + 2H_2O + 2SiO_2$$

La reacción en estado sólido inducida por tratamiento térmico a 1000 ºC-1300 ºC entre silicato de magnesio $MgSiO_3$ y MgO en presencia de sílice para formar orto-silicato de magnesio, forsterita, Mg_2SiO_4 es la siguiente:

$$3MgSiO_3 + SiO_2 + 5MgO = 4\ Mg_2SiO_4$$

Además de la reacción entre enstatita y MgO que se induce por tratamiento térmico a 1000 ºC-1400 ºC:

$$MgSiO_3 + MgO = Mg_2SiO_4$$

La reacción en estado sólido inducida por tratamiento térmico a 1200 °C -1600 °C entre sílice y MgO para formar directamente el silicato de magnesio, forsterita, Mg_2SiO_4 es la siguiente:

$SiO_2 + 2MgO = Mg_2SiO_4$

Sin embargo, la reacción mecanoquímica de descomposición del talco, en la que se induce la deshidroxilación del silicato a temperatura ambiente empleando un tratamiento de molienda de alta energía, es la siguiente:

$Si_8Mg_6O_{20}(OH)_4$ = material amorfo de composición $MgO.SiO_2 + 2H_2O$

Este material amorfo y muy reactivo, considerado el precursor de forsterita, por una parte formaría forsterita directamente al ser activado térmicamente, según el esquema:

material amorfo de composición $MgO.SiO_2 = Mg_2SiO_4 + SiO_2$

Por otra, este material amorfo rico en sílice, reaccionaría con el MgO que se ha añadido (de forma análoga a como ya se ha descrito anteriormente) y se produce entonces una mayor proporción relativa de fosterita, según el esquema:

material amorfo de composición $MgO.SiO_2 + MgO = Mg_2SiO_4$

Todas las reacciones de formación de forsterita inducidas por tratamiento térmico son favorables termodinámicamente, siendo una de las más favorables la síntesis directa entre sílice, como producto reactivo de la descomposición del talco, con el óxido de magnesio. Por consiguiente, no es necesario añadir sílice a la mezcla. La sílice producida por la reacción de descomposición térmica del talco puede estar en estado amorfo o bien puede cristalizar como cristobalita, pero en cualquier caso es un reactivo para la formación de forsterita con MgO. Todo ello queda soslayado al producirse la formación de forsterita directamente por activación mecanoquímica, como primer paso, seguido de un tratamiento térmico, como segundo paso. Por tanto, las reacciones en estado sólido producidas por un tratamiento térmico sin este paso previo, ya planteadas en un procedimiento de invención previo (Patente Española con número de publicación 2345648), se ven modificadas mediante el tratamiento de activación mecánica por molienda de alta energía que da lugar a un precursor reactivo, el cual sometido a tratamiento térmico posterior, produce que se forme forsterita a una temperatura de 1000-1200 °C y sin otras fases residuales.

El molino de alta energía que puede emplearse es un recipiente cerrado, constituido por un material como es la esteatita (roca metamórfica compacta que contiene silicatos de

magnesio). En este recipiente cerrado o jarro de molienda, provisto de tapa que se ajusta del mismo material del jarro, se introducen las materias primas. Estos materiales poseen una elevada resistencia al desgaste por acción mecánica y presión interna. Los elementos de molienda pueden ser, de preferencia, también de los mismos tipos de materiales mencionados y en formas variadas, como puede ser esférica (bolas) o cilíndrica.

El procedimiento de molienda para activación mecanoquímica de las materias primas de partida se puede optimizar considerando diversos parámetros de trabajo. Entre otros más destacados, pueden mencionarse los siguientes:

1) La cantidad de materia primas y el volumen total útil del recipiente o jarro adecuado para la molienda.

2) La naturaleza del medio de molienda, así como la geometría de los elementos de molienda que forman dicho medio.

3) La relación entre el peso de la mezcla de materias primas sometidas a molienda y el peso total del medio de molienda empleado.

4) La velocidad de rotación, en revoluciones por minuto (rpm), al utilizar un molino planetario y el tiempo de tratamiento para inducir y hacer que progresen las reacciones de activación mecanoquímica.

Se deben tener en cuenta también la cantidad de materia prima a tratar, introducida dentro del recipiente o jarro empleado para la molienda, y el peso y número de los elementos de molienda que forman el medio de molienda. Además, otro factor es el posible efecto de contaminación de la propia materia prima por efecto del desgaste al moler durante largos tiempos, tanto del material con el que está hecho el recipiente como del medio de molienda. Asimismo, la experiencia indica que el volumen del recipiente debe ser, como mínimo, 3 veces el volumen de la mezcla de materias primas para que tenga efectividad el tratamiento de molienda.

Por otra parte, la presencia en las materias primas de un contenido relativamente pequeño de impurezas de otros óxidos metálicos, como pueden ser los de hierro, titanio o aluminio, además de los metales alcalinos o alcalinotérreos, debe ser lo más baja posible para la obtención de un óptimo material cerámico o refractario. En cualquier caso, estos óxidos darán lugar a fases vítreas, líquidas a alta temperatura, que hasta ciertos límites pueden ser favorecedores del proceso de síntesis de forsterita e incluso actuar de mineralizadores para su máximo contenido posible en el producto e influir en un mejor desarrollo de los cristales.

Por ejemplo, el hierro puede sustituir al magnesio en la estructura en forma de disolución sólida, de tal modo que el silicato tendría una composición como $(Mg,Fe)SiO_4$.

Una persistencia de ciertas fases, como enstatita o cristobalita que se producen en la descomposición térmica del talco, si no se ha realizado bien el tratamiento de activación mecanoquímica por molienda, puede limitar las aplicaciones del producto resultante del procedimiento de la invención como material cerámico o refractario, en particular su resistencia piroscópica o a la fusión, que teóricamente es de 1910 °C.

En caso de existir impurezas de tipo silicato que acompañan al talco, tales como serpentina o clorita, o bien se trata de talco como subproducto industrial, estos dos silicatos se descomponen con la acción del tratamiento mecanoquímico y térmico a temperaturas inferiores a la que se produce en el talco, dando lugar a forsterita en cristales muy pequeños, los cuáles actuarían como núcleos para la formación de más forsterita por síntesis entre el óxido de magnesio añadido y los productos de descomposición del talco. La forsterita es el producto final del procedimiento de la invención y se obtiene en proporción mayoritaria a partir de la mezcla de talco y óxido de magnesio, una vez sometida dicha mezcla a una activación mecánica por molienda, seguida de un tratamiento térmico.

Los tiempos de tratamiento de molienda de alta energía, en las condiciones que se describen en la presente memoria, oscilan entre 20 y 40 horas, a una velocidad de rotación de entre 300 y 500 rpm, empleando un jarro o recipiente de molienda de un volumen inferior a 500 mL y que se carga con un peso de muestra inferior a 100 gramos, con tratamientos térmicos a 1000-1200 °C durante 30 y 60 minutos.

En todos los casos, el material cerámico o refractario básico obtenido, así como la arena refractaria o chamota de forsterita, poseerá una cierta porosidad que condicionará sus propiedades y, en consecuencia, parte de sus aplicaciones. Se puede tratar a mayor temperatura, de entre 1300 °C -1400 °C, para lograr un mayor grado de sinterización del material y que llegue a tener una porosidad mínima (< 5 % en volumen).

Opcionalmente, el procedimiento de la invención comprende adicionalmente:

i) Triturar el material obtenido en el tratamiento térmico de la etapa (d);

ii) Conformar el material previamente triturado en (i), preferentemente mediante prensado uniaxial; y

iii) Tratamiento térmico del producto conformado en (ii) a una temperatura de entre 1200 °C y 1400 °C, durante un tiempo comprendido entre 60 y 240 minutos, siendo la temperatura óptima de 1200 °C y el tiempo óptimo de 120 minutos.

Constituye otro objeto de la presente invención el material cerámico obtenido mediante el procedimiento descrito previamente, el cual:

- comprende forsterita en una proporción entre un 90 % y un 95 % en peso del material cerámico.
- la relación molar de óxido de magnesio y dióxido de silicio es de 2:1.
- presenta una densidad aparente comprendida entre 2,65 y 2,76 g/cm^3;
- presenta una porosidad comprendida entre el 12 % y el 15% en volumen;
- presenta un coeficiente de dilatación térmica a una temperatura de entre 20 °C y 900 °C comprendido entre 11,52 x 10^{-6} y 11,82 x 10^{-6} $°C^{-1}$;
- es resistente a temperaturas de hasta 1800 °C.

El producto obtenido mediante el procedimiento de la invención posee aplicación como material cerámico estructural y refractario básico debido a su alto contenido en óxido de magnesio, además de ser de utilidad como sustrato rígido y filtro para utilizar a alta temperatura, material cerámico aislante y soporte de catalizadores.
Asimismo, la chamota, calcina o arena forsterítica obtenida con el procedimiento de la invención, con un grado de trituración conveniente y granulometría establecida por separación mecánica o tamizado, es también una materia prima de síntesis para la preparación de materiales cerámicos avanzados con altas prestaciones termomecánicas, con interesantes aplicaciones en ingeniería.

En particular, como componentes estructurales capaces de ser utilizados en dispositivos sometidos a altas temperaturas (> 1500 °C), siendo el máximo de 1800 °C, también como recubrimientos refractarios o piezas de soporte de hornos, limitado a no verse sometidos a excesivos cambios bruscos de temperatura y a su porosidad, lo que condicionará la resistencia termomecánica y al ataque por penetración y corrosión de escorias en estado fundido.

Una aplicación de importancia relevante del producto del procedimiento de la invención es como material refractario de carácter básico para su empleo en la industria de la siderurgia en hornos de fabricación de acero.

Asimismo, el producto del procedimiento de la invención, constituido por forsterita en proporción mayoritaria, posee aplicación potencial en la preparación de materiales de tipo LÁSER que contienen Cromo, y en la preparación de materiales biocerámicos al ser la forsterita un material biocompatible.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCIÓN

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. El siguiente ejemplo sirve para ilustrar la invención y no se pretende que sea considerado con fines limitativos de la misma.

Ejemplo de realización:

En esta realización particular de la invención, se utiliza de materia prima un talco industrial con una composición química típica como la siguiente (% en peso): SiO_2, 54,72 %; MgO, 30,21 %; Al_2O_3, 2,89 %; Fe_2O_3, 3,23 %, TiO_2, 0,10 %; CaO, 0,84 %; Na_2O, 0,06 %; K_2O, 0,00; pérdida por calcinación a 1000 ºC, 7,84 %, suma total 99,89 %. Esta composición química del talco industrial se separa de los valores teóricos del talco en cuanto a contenido en óxidos de silicio y magnesio y pérdida por calcinación (SiO_2, 63,36 % en peso; MgO, 31,89 %), ya que contiene como impureza otro silicato con hierro, aluminio y magnesio en la estructura, identificándose por difracción de rayos X que se trata de clorita. La pérdida por calcinación a 1000 °C de talco puro es de 4,75 %, luego la diferencia observada con la que presenta este talco industrial se debe asociar a impurezas hidroxiladas, como son los silicatos del grupo de la clorita.

La composición mineralógica del talco industrial que se determina en el ejemplo de realización de la invención es de 70 % en peso de talco como silicato hidroxilado de magnesio y 30 % en peso de otro mineral, en este caso particular clorita que contiene hierro y magnesio en su estructura. Asimismo, el análisis termogravimétrico confirma la presencia de clorita que se descompone por tratamiento térmico entre 400 y 800 °C, con deshidroxilación del talco entre 850 y 1100 °C.

Pueden utilizarse como materias primas para la obtención de forsterita otros tipos de talcos

industriales, abundantes en países Europeos como España, que presenten variables contenido en impurezas, e incluso materiales procedentes de la purificación de talco destinado a la industria farmaceútica o cosmética o cerámica en la cual esté limitado, por ejemplo, al mínimo contenido en óxidos de hierro o bien al contenido en minerales accesorios, como son clorita y serpentina o magnesita (carbonato de magnesio). Esto revaloriza también el uso de subproductos de la extracción de estos minerales, fundamentalmente talco y serpentina.
El talco se somete a una trituración previa de tal modo que el análisis granulométrico por sedimentación en agua, previa dispersión de las partículas, de una muestra del producto de la molienda indique que el tamaño de las partículas presente un diámetro medio de, al menos, 0,100 mm.

Se utiliza también de materia prima óxido de magnesio (MgO comercial, mínimo 90-99 % en peso), de preferencia obtenido por tratamiento térmico de un precursor del óxido tal como magnesita (carbonato de magnesio) o el hidróxido (brucita), calcinado como mínimo a 1700-1800 °C y molido. No conviene partir directamente de magnesita o brucita para evitar pérdidas de peso relativamente elevadas debido a la eliminación dióxido de carbono, en un caso, o agua en el otro.

El tamaño medio de las partículas del óxido de magnesio debe ser inferior a 100 µm, de preferencia como mínimo un 97 % en peso ha de ser inferior a 63 µm.

El óxido de magnesio puro como materia prima está disponible comercialmente en varias calidades. El óxido de magnesio como materia prima para refractarios puede ser periclasa de primer grado o “first grade”, con un contenido mínimo de 96-99 % en MgO, considerado el más adecuado para la realización de la invención, y con contenido en óxido de hierro inferior al 0,2 % en peso, una relación $CaO:SiO_2$ de 3:1 ó 4:1, contenido en Boro inferior al 0,01 % en peso y densidad de 3,44 g/cm^3. Polvos de óxido de magnesio de segunda calidad o “second quality” para refractarios poseen un contenido mínimo de 95 % de MgO, óxido de hierro inferior al 1 % y una relación $CaO:SiO_2$ de 2:1, contenido bajo en Boro y densidad de 3,4 g/cm^3. Otro tipo de polvo de óxido de magnesio o periclasa que se puede emplear es el calcinado a muerte o “dead burned”, con un contenido de 90-95 % de MgO, contenido de SiO_2 como máximo de 6-4 % en peso, 3-5 % de CaO, 1-2 % de Al_2O_3, 1-2 % de Fe_2O_3 con una pérdida por calcinación a 1000 °C como máximo de 0,5 % en peso.

Se puede emplear un polvo de óxido de magnesio de una inferior calidad o con mayor contenido de impurezas, atendiendo al contenido en óxidos de hierro, aluminio, boro, calcio o

sílice, además del coste, pero en este caso el material cerámico o refractario resultante será también de inferior calidad debido al incremento de la fase vítrea y otras fases distintas de la forsterita, en detrimento de las propiedades mecánicas.

La proporción de talco y óxido de magnesio que es necesaria y suficiente para conseguir la máxima formación de forsterita por reacción se basa en la relación estequiométrica de la misma, esto es, 2 moles de MgO y 1 mol de sílice, equivalente teóricamente a 57,14 % en peso de MgO y 42,85 % en peso de SiO_2. Según esto, partiendo de un talco ideal (SiO_2, 63,36 % en peso, MgO, 31,89 %), se deben mezclar 60-70 % en peso de talco, siendo el óptimo 65,53 % en peso, y 30-40 % en peso de óxido de magnesio, siendo el óptimo 34,46 % en peso de óxido de magnesio.

En el ejemplo de la invención partiendo de talco industrial, cuyas características químicas ya se han descrito anteriormente, y óxido de magnesio de 99 % en peso, se utilizan 70-80 % en peso de este talco industrial, siendo el óptimo 71,60 % en peso, y 20-30 % en peso del óxido de magnesio de 99 % en peso, siendo el óptimo 28,40 % en peso.

Para realizar la mezcla, como el talco no llega a mojarse cuando se le adiciona agua y se aglomeran las partículas por hidrofobicidad, es necesario realizar una modificación del medio de mezcla, además de evitar en lo posible que el óxido de magnesio calcinado se hidrate en el medio y origine hidróxido. Para ello, se dispone de una mezcla de agua desionizada y acetona (mínimo 98 % en peso) en una relación 1:1 en volumen. Se añade la cantidad exactamente pesada de talco que corresponda al porcentaje en peso de la mezcla y se comienza a adicionar el óxido de magnesio en polvo, agitando continuamente con un agitador enérgico Selecta provisto de hélice. El tiempo de mezclado ha de estar comprendido entre 50 y 90 minutos, siendo el óptimo de 60 minutos.

Una vez mezcladas y homogeneizadas las dos materias primas, se procede a la eliminación del medio líquido utilizado por evaporación al aire con un tratamiento térmico suave de secado en condiciones controladas a 110 °C. Una vez se haya secado la masa, se deshacen los aglomerados y el polvo obtenido, ya seco, se somete a un tratamiento térmico entre 250 y 350 °C en aire, siendo el óptimo 300 °C, y un tiempo de duración del mismo entre 30 y 120 minutos, siendo el óptimo de 90 minutos. Con este tratamiento se logra la eliminación del agua y acetona retenidos en la masa que no se hubiesen eliminado, a su vez, en el primer secado y disminuir en lo posible la hidratación de las partículas de óxido de magnesio, pues si se ha producido, el hidróxido de magnesio se descompondrá entonces con liberación de agua.

El producto resultante del secado, que contiene el precursor de forsterita, se somete seguidamente a una etapa fundamental en esta patente de invención que es el tratamiento de molienda y activación mecanoquímica, empleando para ello un molino de alta energía como es un molino de bolas y de preferencia, un molino de bolas planetario. Este paso es primordial, en primer lugar, para conseguir una homogeneización en un grado muy elevado de las materias primas al mezclarse entre sí, produciéndose también una reducción del tamaño de las partículas y, lo más importante, para inducir la activación mecanoquímica que tiene lugar empleando un molino de alta energía. De preferencia, el molino de alta energía utilizado es un molino de bolas y más preferentemente, un molino planetario. De este modo se logran inducir reacciones mecanoquímicas en las materias primas de partida.

Por otra parte, la velocidad de rotación que debe emplearse para este tratamiento se encuentra entre 300 y 500 rpm, siendo el óptimo de 400 rpm. Y está complementado con otro parámetro a tener en cuenta que es el tiempo de tratamiento dentro del dispositivo, que debe estar entre 10 y 50 horas. La experiencia indica que el tiempo óptimo en el ejemplo de la invención es de 40 horas, ya que asegura un mayor grado de amorfización del talco, examinado por difracción de rayos X, sin tener que aportar energía adicional con más molienda.

En el ejemplo de la invención se utiliza un molino de bolas planetario Retsch modelo S-1 y el dispositivo de preferencia es un jarro o recipiente realizado en esteatita, de volumen 300 mL, empleando una carga de 14 bolas del mismo material, 7 de ellas de 17 mm de diámetro y las otras 7 de 15 mm de diámetro. Se utiliza siempre la misma cantidad de muestra, 60,00 gramos, para realizar el tratamiento de activación mecanoquímica por molienda.

Se puede emplear otro dispositivo constituido por distinto material constituyente del jarro de molienda, como puede ser de acero con bolas del mismo material. Al emplear un jarro de esteatita, roca metamórfica compacta que contiene silicatos de magnesio, se minimiza la posible contaminación de la materia prima resultante para el siguiente tratamiento. Para un experto en la materia, al usar jarros de otros materiales mucho más duros, como puede ser de acero o carburo de wolframio, el tiempo de la activación mecánica por molienda podría reducirse, pero el grado de contaminación de la materia prima resultante sería más elevado que al emplear esteatita, ya que este material solo aporta sílice y magnesio que son los mismos constituyentes de la forsterita.

El polvo resultante de este tratamiento de molienda, que es el precursor de forsterita, se procesa por métodos convencionales empleados en la fabricación de materiales conformados.

Por ejemplo, se preparan pastillas o pellets partiendo del polvo molido, 10-30 gramos, mediante prensado uniaxial a 50 MPa, con un 5 % de humedad, en dos tiempos, empleando un molde metálico cilíndrico en una prensa de 120 Tm, modelo CMH-120 AF. Así, al emplear 30 gramos de polvo, se obtienen pastillas cilíndricas de 50 mm de diámetro y altura variable (ca. 10 mm).

Seguidamente se realiza el paso del tratamiento térmico del material conformado. Es conveniente realizar el tratamiento térmico en varias etapas para evitar defectos en las probetas y favorecer las transformaciones térmicas. En una primera etapa, se trata el polvo previamente secado a 110 °C y 300 °C, primero hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento entre 40 y 80 ºC por hora, siendo la óptima de 60 °C por hora, durante un tiempo de permanencia a esa temperatura comprendido entre 60 y 150 minutos, siendo el óptimo de 120 minutos para eliminar todo resto de humedad presente en el polvo molido.

Posteriormente, se eleva la temperatura hasta 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 60 °C por hora y se mantiene a esta temperatura durante un mínimo de 60 minutos para favorecer el crecimiento de los núcleos cristalinos de forsterita. A partir de este tratamiento, se eleva la temperatura hasta 1100-1200 °C, siendo la óptima 1200 °C, a una velocidad de calentamiento entre 40 y 80 °C por hora, siendo la óptima de 60 °C por hora, durante un tiempo comprendido entre 60 y 150 minutos, siendo el óptimo de 120 minutos.

Se comprueba por difracción de rayos X y análisis de fases cristalinas que la formación de forsterita, como fase cristalina, se detecta a 1000 °C y aumenta en proporción relativa y carácter cristalino. A una temperatura de 1200 °C, con un tratamiento térmico entre 60 y 150 minutos, siendo el óptimo de 120 minutos, la proporción de fases cristalinas en el producto resultante se puede estimar de 90-95 % de forsterita como fase mayoritaria, 5 % de óxido de magnesio o periclasa que queda sin reaccionar y menos del 5 % de magnesioferrita ($MgO.Fe_2O_3$).

Un ejemplo de material cerámico o material refractario que se puede obtener con el procedimiento de la invención después de tratamiento térmico del polvo precursor de forsterita sometido antes a tratamiento de activación mecanoquímica por molienda, previamente prensado a 50 MPa, a la temperatura de 1200 °C durante 120 minutos, posee las siguientes características físico-químicas:

- Capacidad de absorción de agua: 4,2 % en peso.

- Densidad aparente: 2,76 g/cm^3.
- Porosidad abierta: 12,6 % en volumen.
- Coeficiente de dilatación térmica medio entre 20 y 900 °C de 11,52 x 10^{-6} x $°C^{-1}$.
- Resistencia a los cambios bruscos de temperatura, o resistencia al choque térmico, medida como número de ciclos que resiste el material refractario sin agrietarse ni perder su cohesión, realizando el ensayo desde temperatura ambiente a 950 °C y enfriando en agua, mínimo de 3 ciclos.
- Composición química (% en peso): SiO_2, 41,22 %; MgO, 52,98 %; Al_2O_3, 2,35 %; Fe_2O_3, 2,70 %, TiO_2, 0,11 %; CaO, 0,56 %; Na_2O, 0,05 %; K_2O, 0,00 y suma total de 99,97 %.
- Relación molar MgO/SiO_2 del material refractario obtenido = 1,89 -1,98 (teórico 2,00 de $2MgO.SiO_2$).
- Composición mineralógica: 90-95 % de forsterita.

Asimismo, mediante trituración del producto obtenido según el procedimiento de la invención siguiendo este ejemplo, se obtiene una chamota, calcina o arena de alto contenido en forsterita que puede ser empleada también en aplicaciones diversas y como materia prima para la preparación de refractarios con determinadas propiedades físicas, como son una porosidad controlada, con aplicaciones como material aislante, o bien previa adición de sales de cromo, para aplicaciones en LÁSER.

El material cerámico que se obtiene por sinterización a 1400 °C durante 120 minutos, presenta idéntica composición química a la descrita anteriormente, con una densidad aparente de 2,85 g/cm^3 y porosidad abierta de 4 % en volumen. Si se somete a un tratamiento de molienda para reducción del tamaño de las partículas del material conformado y sinterizado, empleando para ello un molino de martillos o un molino de mandíbulas, se pueden obtener granulometrías diversas por tamizado, siendo una muy conveniente a efectos de sus aplicaciones la que presenta un 30 % en peso de una fracción inferior a 0,100 mm y una fracción inferior a 0,040 mm de 50 % en peso, con un diámetro medio de las partículas de 0,063 mm.

Por otra parte, las características generales de los refractarios de forsterita, según norma UNE (Norma UNE 61027) que establece una sola calidad, basada principalmente en las características físicas de estos materiales, son las siguientes:

- Contenido en Fe_2O_3 en porcentaje (%) en peso, menor del 7 %.
- Contenido en Al_2O_3 en porcentaje en peso, menor del 1,5 %.
- Contenido en CaO en porcentaje, menor del 0,5 %.

- Porosidad máxima, en porcentaje en volumen, 20 %.

Comparando estos valores con los correspondientes a los materiales cerámicos y refractarios básicos obtenidos, según el procedimiento de la invención atendiendo a este ejemplo ilustrativo y no limitante de la invención, puede deducirse que el contenido en óxido de hierro de los mismos cumple perfectamente las especificaciones dadas en la norma descrita.

El contenido en alúmina es algo superior, pero no demasiado elevado y se evita utilizando como materia prima de partida un talco industrial de contenido inferior en alúmina al empleado en este ejemplo.

Finalmente, en cuanto a la porosidad, los materiales cerámicos y refractarios que se obtienen como resultado del procedimiento de la invención presentan valores incluso inferiores al especificado en la norma.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de materiales cerámicos, biocerámicos y refractarios de carácter básico con alto contenido en forsterita mediante molienda reactiva, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

a) Mezclar una suspensión acuosa de talco de composición:

-SiO_2 entre 46,3% y 63,1% en peso,

- MgO entre 29,10% y 32,90% en peso

- Al_2O_3 entre 0,29% y 3% en peso

- Fe_2O_3 entre 0,15% y 3,4% en peso

- TiO_2 entre 0,05% y 0,13% en peso

- CaO entre 0,19% y 1,50% en peso

- Na_2O entre 0,04% y 0,10% en peso

- K_2O entre 0,00% y 0,41% en peso

- pérdida por calcinación a 1000ºC entre 5,04% y 8,02%

con óxido de magnesio calcinado a una temperatura mínima de 1700 ºC y con un contenido mínimo del 97% en peso de partículas de tamaño inferior a 0,063 mm en proporción comprendida entre 70 y 80% en peso del talco y entre 20 y 30% de óxido de magnesio;

b) Secar la suspensión obtenida en la etapa (a) a una temperatura de hasta 350 °C;

c) Molienda del producto de la etapa (b) para homogenización, reducción del tamaño de las partículas e inducir la activación mecanoquímica en un molino de bolas planetario con jarro realizado en esteatita y bolas del mismo material;

d) prensado uniaxial del producto obtenido en la etapa (c); y

e)Tratamiento térmico del producto de la etapa (d) a una temperatura de hasta 1200 °C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el talco y el óxido de magnesio de la etapa (a) se trituran previamente a un tamaño de partícula con diámetro medio de, al menos, 0,100 mm.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde la suspensión acuosa de la etapa (a) contiene acetona en una proporción del 50% en volumen.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el secado de la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 250 °C y 350 °C durante un tiempo de entre 30 y 120 minutos.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el secado de la etapa (b) se lleva a cabo en dos subetapas:

b1) Secado al aire a una temperatura de entre 90 °C y 120 °C, durante un tiempo de hasta 15 horas.

b2) Secado posterior a la etapa (b1) a una temperatura de entre 250 °C y 350 °C, durante un tiempo de entre 30 y 120 minutos.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el tratamiento térmico de la etapa (e) se lleva a cabo en las siguientes subetapas:

e1) Tratamiento térmico a una temperatura de hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de entre 40ºC y 80°C por hora, durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos;

e2) El producto obtenido en (e1) se trata a una temperatura de hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de entre 40 º y 80 °C por hora, durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos; y

e3) El producto obtenido en (e2) se trata a una temperatura de entre 1100°C y 1200 °C a una velocidad de calentamiento de unos 60°C por hora durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, donde el tratamiento térmico de la etapa (e) se lleva a cabo a una temperatura entre 1100°C y 1200°C a una velocidad de calentamiento de unos 60°C por hora durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende adicionalmente:

i) Triturar el material obtenido en el tratamiento térmico de la etapa (e);

ii) Conformar el material previamente triturado en (i); y

iii) Tratamiento térmico del producto conformado en (ii) a una temperatura de entre 1200 °C y 1400 °C, durante un tiempo comprendido entre 60 y 240 minutos.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, donde el conformado del producto o material se lleva a cabo mediante prensado uniaxial.