



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 325 358**

51 Int. Cl.:
C04B 35/634 (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03447009 .6**
96 Fecha de presentación : **14.01.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1329438**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2003**

54 Título: **Procedimiento para producir productos metálicos y cerámicos.**

30 Prioridad: **26.04.2002 EP 02447076**
14.01.2002 EP 02447006

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.09.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.09.2009

73 Titular/es: **"VLAAMSE INSTELLING VOOR
TECHNOLOGISCH ONDERZOEK", afgekort
"V.I.T.O."
Boeretang 200
2400 Mol, BE**

72 Inventor/es: **Cooymans, Jozef;
De Wilde, Anne-Marie;
Thijs, Ivo;
Mullens, Steven;
Snijkers, Frans y
Luyten, Jan**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir productos metálicos y cerámicos.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir productos metálicos y cerámicos. Más particularmente, la presente invención se refiere a la utilización de compuestos formadores de geles naturales en un procedimiento para producir productos metálicos o cerámicos; convenientemente, para producir espumas metálicas o cerámicas provistas de una estructura de celdas controlada utilizando formas huecas.

Estado de la técnica

Existen diversas vías de producción de estructuras de espuma metálica o cerámica. Las características principales tales como la distribución del tamaño de los poros, la densidad relativa, la morfología de las celdas y la densidad del puntal determinan las propiedades definitivas de la espuma y, por lo tanto, del campo de aplicación. Debido a la amplia gama de aplicaciones para tales materiales, se han propuesto diversas vías de fabricación. La principal vía de fabricación es la técnica de la réplica de poliuretano donde la espuma de poliuretano reticulada se recubre con lechada cerámica.

No obstante, la mayor dificultad que presenta la técnica mencionada anteriormente es un control estricto tanto de la micro como de la macro estructura de la espuma, acompañada de suficiente resistencia mecánica. Por ejemplo, la técnica de la réplica de poliuretano proporciona estructuras de espuma con una distribución de tamaño de poros y un espesor del puntal bien controlados (debido a un control estricto del proceso del material básico; principalmente, de la espuma de poliuretano). No obstante, como la espuma polimérica se calcina, el puntal pasa a ser hueco, lo que da lugar a poca resistencia mecánica. Otras técnicas producen puntales densos y material poroso resistente, pero el control sobre la macro y la microestructura es mucho más complicado.

Como la existencia simultánea de los dos requisitos es esencial para la mayoría de las aplicaciones de materiales porosos cerámicos o metálicos, los desarrollos se centran en vías de fabricación nuevas y mejoradas.

Las espumas metálicas y cerámicas son materiales porosos con una densidad muy baja (del 5 al 30% de densidad teórica) que se implementan en varias aplicaciones, como los filtros de metales fundidos, paredes de hornos, filtros para hollín, soportes para catalizadores, implantes biomédicos, electrocerámicas, etcétera. Una implementación útil de espuma metálica o cerámica requiere espumas con suficiente resistencia, con una estructura controlada tanto en el nivel macro como micro.

Se han descrito varios procedimientos para realizar tales espumas metálicas o cerámicas; no obstante, ninguno de estos procedimientos proporciona las propiedades superiores necesarias para algunas aplicaciones.

Procedimientos para realizar espumas cerámicas con esferas huecas han sido descritos por D.J. Green en el artículo "Fabrication and mechanical properties of lightweight ceramics produced by sintering of hollow spheres", J.Amer.Ceram.Soc. Vol. 68, nº 7, pp. 403-409, y por U. Waag *et al.* en el artículo "Metallic hollow 30 spheres - materials for the future", MPR enero 2000, págs. 29-33.

El documento US-A-5.665.440 da a conocer un procedimiento para producir formas huecas cerámicas utilizando un material de soporte que no es sacrificial; es decir, que no se elimina en la cocción, si no que se retira.

Objetivos de la invención

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un nuevo procedimiento para producir productos metálicos y cerámicos y, en particular, proporcionar un nuevo procedimiento para producir espumas metálicas o cerámicas. Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para producir espumas metálicas y cerámicas cerradas y/o abiertas resistentes. El nuevo procedimiento debe proporcionar un control preciso sobre las características principales del producto, junto con una buena resistencia mecánica. Además, la presente invención tiene como objetivo evitar los problemas de toxicidad y polución presentes en los procedimientos del estado de la técnica actual.

Descripción general de la invención

La presente invención es un procedimiento para producir formas huecas cerámicas, que comprende las etapas siguientes:

- preparar una lechada de polvo cerámico estable que comprenda un agente gelatinoso con propiedades reológicas predefinidas,
- suministrar material de soporte sacrificial,

- recubrir dicho material de soporte con dicha lechada cerámica,
- una etapa secado,
- una etapa opcional de cocción y/o etapa de presinterización según el material de soporte sacrificial.

Dicho agente gelificante es preferentemente un formador de biogel, convenientemente seleccionado de entre el grupo constituido por gelatina, ovoalbúmina, agar, carragenano, inulina, pectina, almidón, dextrina de patata, guar, caseinato, gellan, alginato, goma garrofin, xantana y carboximetilcelulosa.

Además, después de este procedimiento pueden seguirse estas etapas para obtener una estructura de espuma:

- disponer en una matriz las formas huecas tal como se han obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente,
- una etapa de fijación en la que dichas formas huecas se interconectan mediante la adición de lechada cerámica tal como se indica anteriormente seguida de una etapa de secado.

Preferentemente, el procedimiento comprende asimismo una etapa de cocción, una etapa de presinterización y una etapa de sinterización.

Las propiedades reológicas predefinidas comprenden preferentemente una viscosidad inferior a 0,01 Pas. El material de soporte sacrificial preferentemente tiene unas dimensiones comprendidas entre 20 μm y 5 mm. El procedimiento según esta forma de realización de la presente invención puede comprender una etapa de cocción que convenientemente se realiza a una temperatura comprendida entre 500 y 600°C. El procedimiento puede comprender asimismo una etapa de presinterización que puede realizarse a una temperatura comprendida entre 1.000 y 1200°C.

En el procedimiento según esta primera forma de realización de la presente invención, el factor forma del material de soporte sacrificial puede seleccionarse de entre el grupo constituido por las formas esférica, cúbica, elipsoidal, cilíndrica, tubular, piramidal y oblonga. Cualquier forma es posible.

En una forma de realización preferida de la invención, el procedimiento comprende asimismo una repetición de las etapas de recubrimiento antes de la disposición de las formas huecas en una matriz. De este modo, puede aumentar la resistencia mecánica de las formas huecas e igualmente de las espumas obtenidas con estas. Además, se prefiere añadir una fase fugitiva a la lechada de polvo cerámico estable. De este modo, se puede obtener una estructura de celdas abierta.

La etapa de disposición puede comprender la disposición de las formas huecas de dimensiones predeterminadas en posiciones predeterminadas en dicha matriz. Además, cuando las formas huecas de diferentes tamaños se disponen para formar un gradiente, se obtiene un gradiente de estructura de espuma.

Otro aspecto de la presente invención es un producto metálico o cerámico verde que puede obtenerse a partir de cualquiera de los procedimientos de la presente invención y que comprende un formador de biogel. Un producto metálico o cerámico verde es un producto intermedio (antes de la calcinación y la sinterización).

Breve descripción de las figuras

Las figuras 1a y 1b muestran respectivamente una espuma cerámica producida a partir de gránulos de estireno y una espuma cerámica producida a partir de guisantes y semillas de diferentes diámetros.

Las figuras 2a y 2b muestran respectivamente la estructura de las esferas huecas y la rugosidad de la superficie.

La figura 3 muestra un análisis tomográfico de rayos X de la espuma cerámica fabricada con el procedimiento de las esferas huecas: (a) una sección transversal bidimensional y (b) una reconstrucción de varias capas en una estructura tridimensional.

La figura 4 muestra un gráfico del procedimiento de producción de espumas y formas huecas metálicas o cerámicas según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de compuestos naturales como formadores de biogel (también denominados hidrocoloides o bioaglutinantes) como aglutinante. Preferentemente, se utilizan suspensiones basadas en agua para esto, ya que los compuestos naturales pueden disolverse fácilmente en agua. Los ejemplos típicos de tales compuestos formadores de biogel son la gelatina, la ovoalbúmina, agar, carragenano, etcétera.

ES 2 325 358 T3

La presente invención comprende en una primera forma de realización un procedimiento para producir esferas huecas cerámicas y espumas cerámicas abiertas y/o cerradas resistentes creadas a partir de dichas formas huecas. Las formas huecas metálicas y cerámicas producidas según la invención preferentemente presentan un tamaño predeterminado de entre 20 μm y 5 mm. El procedimiento según la invención comprende la utilización de material de soporte sacrificial tal como estireno, semillas, nueces, guisantes, etcétera. El procedimiento comprende además la utilización de una lechada metálica o cerámica, que comprende preferentemente un compuesto formador de gel natural como, gelatina, agar, carragenano, etcétera.

El procedimiento para producir las formas huecas metálicas o cerámicas comprende, más particularmente, las etapas siguientes:

- preparar una lechada de polvo cerámico o metálico estable que comprende un agente gelificante con propiedades reológicas predefinidas (viscosidad preferentemente inferior a 0,01 Pas),
- suministrar material de soporte sacrificial (como estireno, semillas, nueces, guisantes, etcétera),
- recubrir dicho material de soporte con dicha lechada cerámica o metálica,
- una etapa de secado,
- una etapa opcional de cocción (por ejemplo, 2 horas a una temperatura entre 500 y 600°C) según el material de soporte sacrificial (si la cocción es necesaria).

La lechada metálica o cerámica comprende, de este modo, preferentemente agua (como alternativa se puede utilizar un disolvente), polvos metálicos o cerámicos, dispersante y un agente biogelificante. Pueden añadirse otros aditivos. La etapa de recubrimiento puede realizarse con una configuración de pulverización seca y/o haciendo rodar el material de soporte en un cilindro relleno de dicha lechada metálica o cerámica. La temperatura debe ser superior a la temperatura de gelificación del agente gelificante. La formulación exacta depende del peso de las formas del material de soporte. El agente biogelificante proporciona humedad a la superficie del material de soporte y la gelificación tras el enfriamiento para una buena adhesión.

El procedimiento según la invención para producir espumas metálicas o cerámicas creadas a partir de formas huecas comprende además las etapas siguientes:

- disponer una matriz las formas huecas tal como se han obtenido por el procedimiento de la invención,
- una etapa de fijación en la que dichas formas huecas se interconectan mediante la adición de lechada cerámica o metálica como se indica anteriormente seguida de una etapa de secado.

El procedimiento preferentemente comprende asimismo una etapa de cocción (500-600°C) y para la cerámica una etapa de presinterización (1.000-1.200°C) y una etapa de sinterización (1.400-1.700°C). Para los metales, las temperaturas de sinterización son muy inferiores, a partir de aproximadamente 500°C. Las temperaturas exactas de estos diferentes tratamientos de calor dependen de la clase de material núcleo y del polvo cerámico o metálico que se utilice.

Se pueden imaginar muchas utilizaciones de los materiales metálicos o cerámicos según la invención. Las espumas metálicas o cerámicas, creadas según la presente invención con una estructura de celdas personalizada, se emplean en aplicaciones como nuevos materiales de aislamiento térmico, sensores y accionadores, biomateriales, etcétera.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se utiliza como núcleo sacrificial unos gránulos de estireno de un tamaño medio de 2 mm. La lechada cerámica se compone de polvo de Al_2O_3 , CT3000SG (Alcoa) 15 vol%, un bioaglutinante, por ejemplo gelatina, (1 a 5% en masa/agua), agua y Darvan C. La viscosidad debe ser inferior a 0,01 Pas.

Los gránulos de estireno se recubren utilizando una combinación de configuración de vaporización seca y depósito giratorio.

Los gránulos de estireno recubiertos se empaquetan en un molde y se infiltran con la misma lechada cerámica que la del primer recubrimiento. De este modo, se realiza la formación de cuellos entre las formas huecas. Los tratamientos de calor son los siguientes:

ES 2 325 358 T3

- secado a temperatura ambiente,
- cocción durante 2 horas a 600°C,
- presinterización durante 2 horas a 1.100°C,
- sinterización durante 1 hora a 1.650°C.

La resistencia de compactación de las formas huecas producidas a partir de gránulos de estireno es de 22N para un espesor de capa de 0,3 mm.

La resistencia de compactación de los cilindros creados con estos elementos huecos es de 2.5 MPa para una densidad de 15-16% (de densidad teórica). El resultado puede observarse en la figura 1a.

Ejemplo 2

- Núcleo sacrificial: guisantes (diámetro 4 mm).
- Lechada igual a la del ejemplo 1.
- El recubrimiento de los guisantes se realizó en un depósito giratorio.
- El empaquetamiento, el segundo recubrimiento y el tratamiento de calor realizados fueron iguales a los del ejemplo 1.

La resistencia de compactación mecánica de las esferas es de 22N para un espesor de capa de 0,3 mm. La resistencia de compactación media de los cilindros creados con este material es de 0,9 MPa para una densidad del 11-12%.

Ejemplo 3

- Núcleo sacrificial: semillas (diámetro 2 mm).
- Lechada igual a la del ejemplo 1.
- Recubrimiento, empaquetamiento, segundo recubrimiento y tratamiento de calor como en el ejemplo 2.

La resistencia de compactación media de las esferas huecas obtenidas es de 31 N para un espesor de capa de 0,3 mm. La resistencia de compactación media de los cilindros creados con estas esferas huecas es de 4 MPa para una densidad de 22,5%.

Ejemplo 4

- El recubrimiento de las semillas y los guisantes se realiza como en los ejemplos 2 y 3.
- El empaquetamiento se realiza proporcionando capas alternas de guisantes recubiertos y semillas recubiertas.
- El segundo recubrimiento y el tratamiento de calor son iguales a los del ejemplo 2.

El resultado puede observarse en la figura 1b. Las capas alternas de semillas 1 y guisantes 2 se observan claramente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir formas huecas metálicas o cerámicas, que comprende las etapas siguientes:

- (i) preparar una lechada de polvo cerámico o metálico estable que comprende un agente gelificante, con una viscosidad inferior a 0,01 Pas,
- (ii) suministrar de material de soporte sacrificial,
- (iii) recubrir dicho material de soporte con dicha lechada cerámica o metálica,
- (iv) una etapa de secado, y
- (v) una etapa de cocción.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende asimismo una etapa de presinterización.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque dicho agente gelificante es un formador de biogel seleccionado de entre un grupo constituido por gelatina, ovoalbúmina, agar, carragenano, inulina, pectina, almidón, dextrina de patata, guar, caseinato, gellan, alginato, goma garrofin, xantana y carboximetilcelulosa.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, para producir espumas metálicas o cerámicas creadas a partir de formas huecas, que comprende asimismo las etapas siguientes:

- disponer en una matriz las formas huecas tal como se han obtenido por el procedimiento según la reivindicación 1 o 2,
- una etapa de fijación en la que dichas formas huecas se interconectan mediante la adición de lechada cerámica o metálica tal como se indica en la reivindicación 1, seguida de una etapa de secado.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, que comprende asimismo una etapa de cocción, una etapa de presinterización y una etapa de sinterización.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, para producir espumas metálicas o cerámicas, que comprende:

- realizar las etapas (i) a (iv) según la reivindicación 1, para obtener un material de soporte recubierto y seco, y que comprenden asimismo las etapas siguientes:
- disponer dicho material de soporte recubierto y seco en una matriz,
- una etapa de fijación en la que el material de soporte se interconecta mediante la adición de la lechada cerámica o metálica tal como se indica en la reivindicación 1, seguida de
- una etapa de secado,
- realizar la etapa (v) según la reivindicación 1, una etapa de cocción y
- una etapa de sinterización.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 6, en el que el material de soporte sacrificial tiene unas dimensiones comprendidas entre 20 μ m y 5 mm.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 6 y 7, en el que el factor de la forma del material de soporte sacrificial se selecciona de entre el grupo constituido por las formas esférica, cúbica, elipsoidal, cilíndrica, tubular, piramidal y oblonga.

9. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, que comprende asimismo una repetición de las etapas según la reivindicación 1 antes de cualquiera de las etapas según la reivindicación 4.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la lechada de polvo metálico o cerámico estable comprende asimismo una fase fugitiva.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que la etapa de disposición comprende la disposición de formas huecas de tamaños diferentes para formar un gradiente.

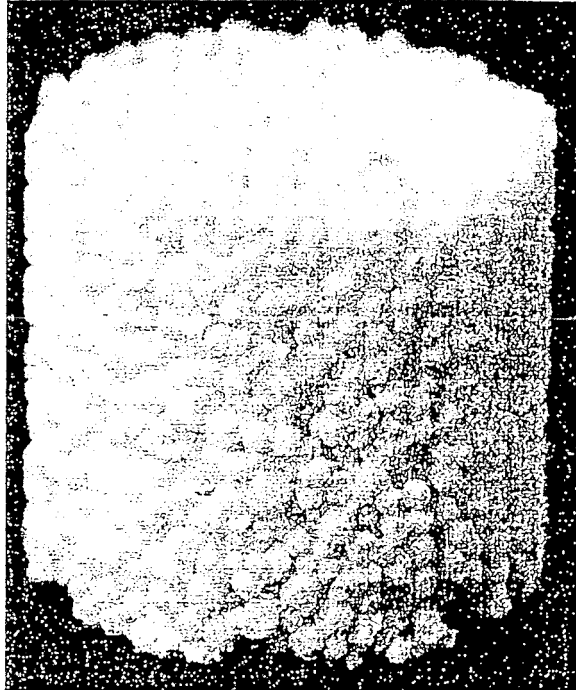


Fig. 1 a

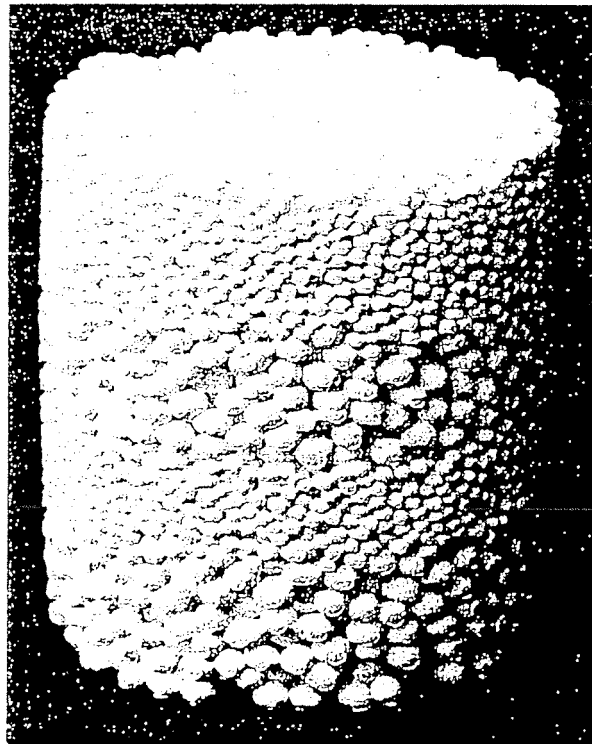


Fig. 1 b

ES 2 325 358 T3

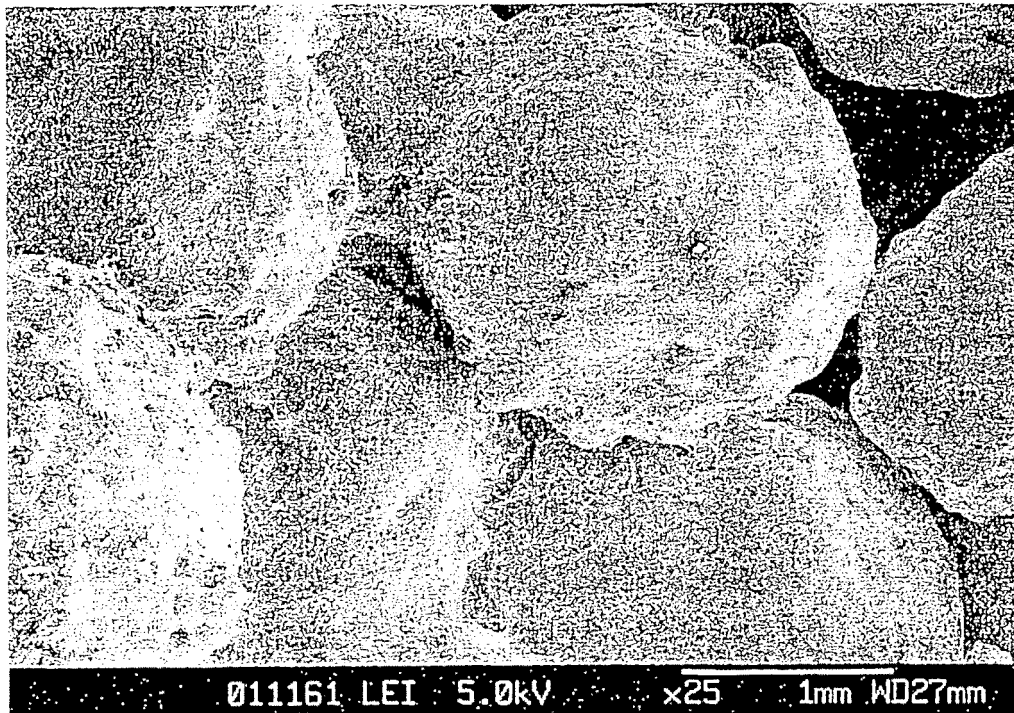


Fig. 2 a

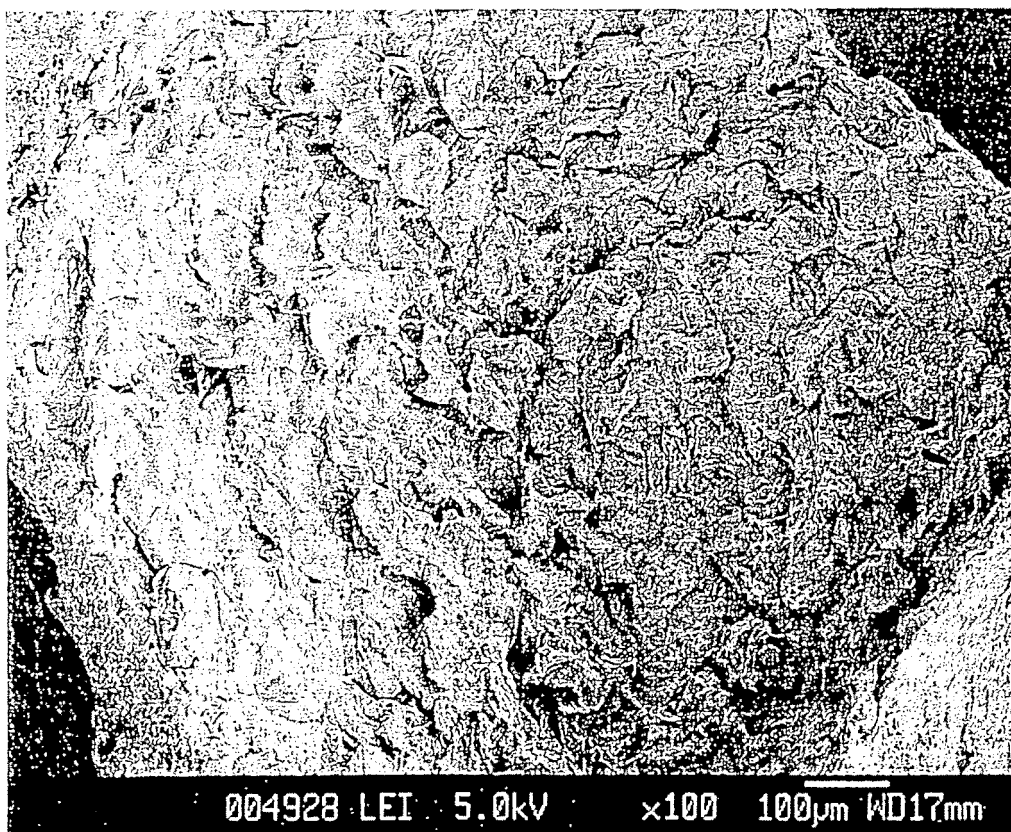


Fig. 2 b

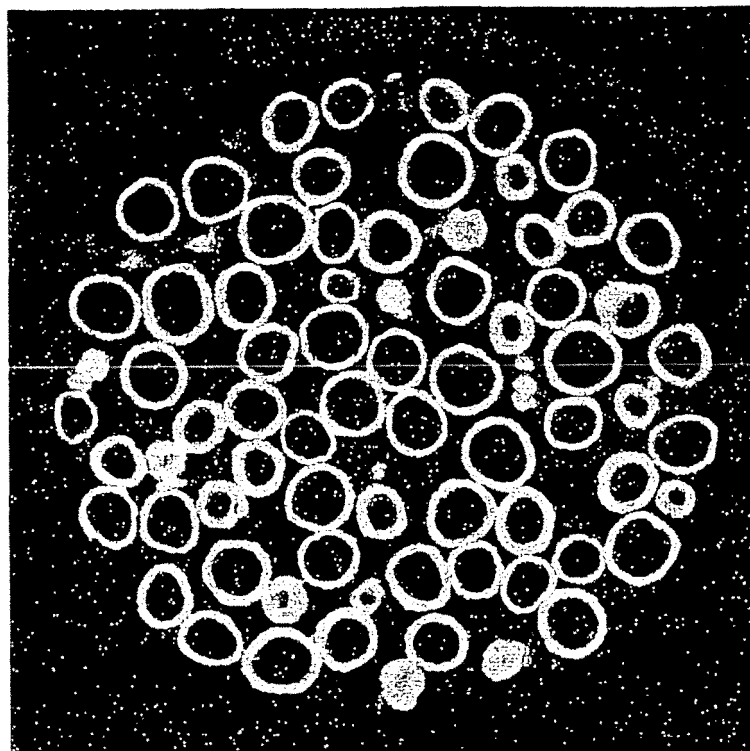


Fig. 3 a

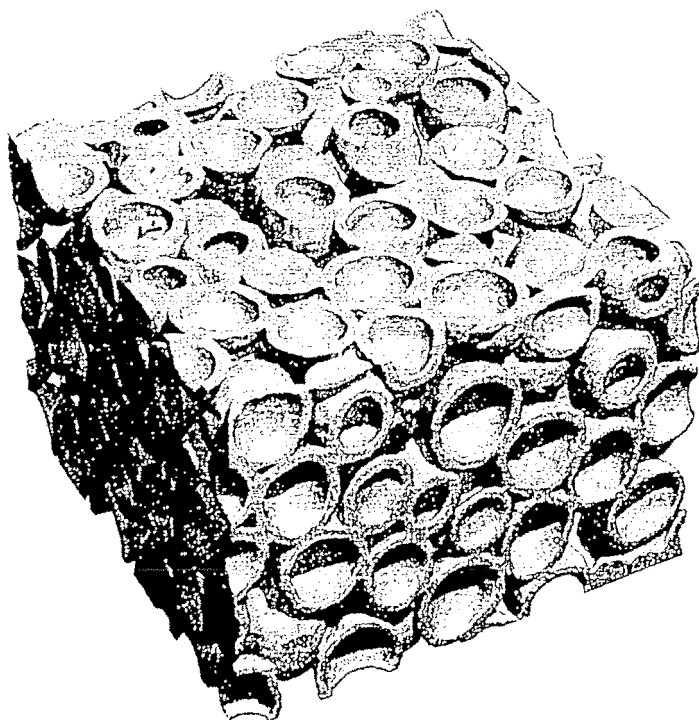


Fig. 3 b

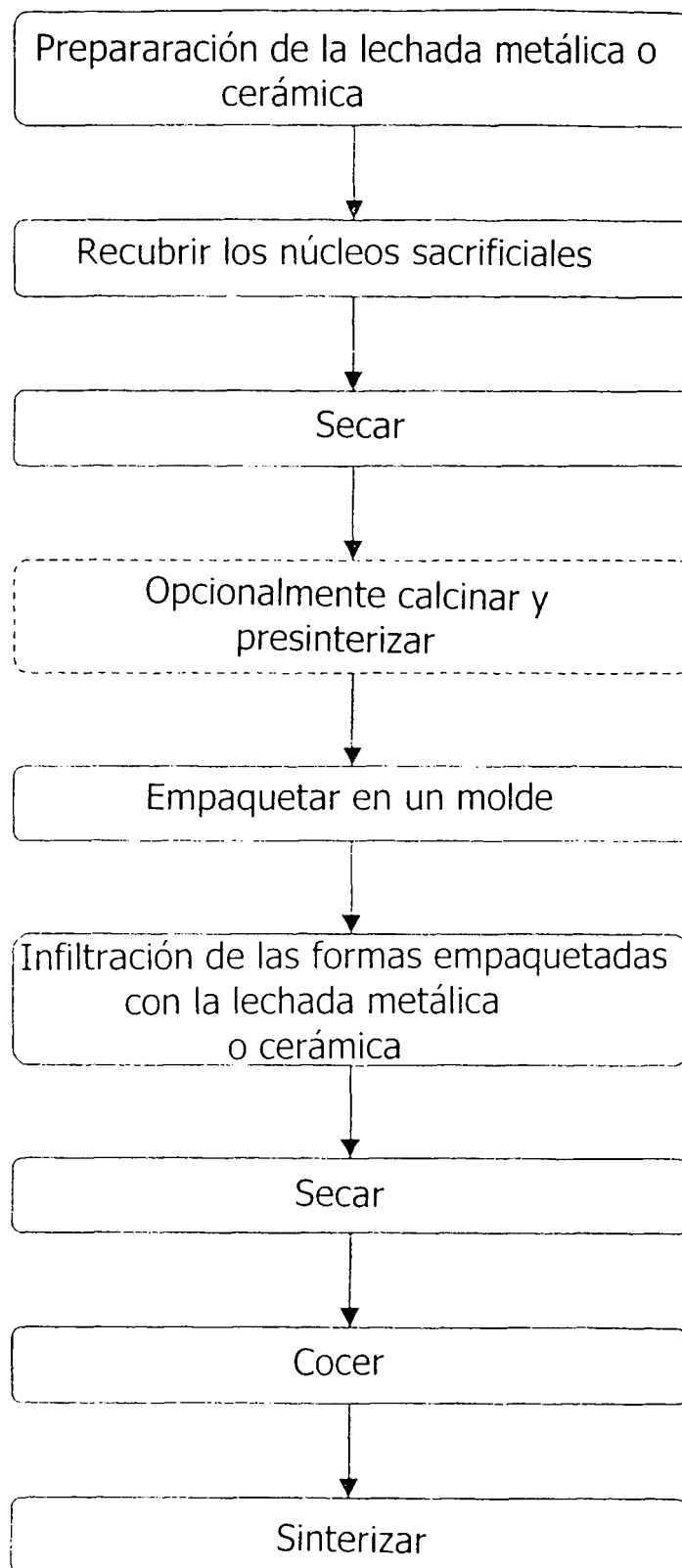


Fig. 4