

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 812**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/195** (2006.01)

**C04B 35/626** (2006.01)

**C04B 35/64** (2006.01)

**C04B 35/80** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2016 PCT/EP2016/051241**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2016 WO16116564**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2016 E 16701305 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3247689**

54 Título: **Método de preparación de un material a base de aluminosilicato y de un material compuesto de matriz de aluminosilicato**

30 Prioridad:

**23.01.2015 FR 1550541**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**07.05.2019**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)  
Bâtiment "Le Ponant D", 25 rue Leblanc  
75015 Paris, FR y  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ALLEMAND, ALEXANDRE;  
BELLEVILLE, PHILIPPE;  
LE PETITCORPS, YANN;  
BILLARD, ROMAIN y  
DOLLE, MICKAEL**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 711 812 T3

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

Método de preparación de un material a base de aluminosilicato y de un material compuesto de matriz de aluminosilicato

5

**Campo técnico**

La invención se refiere un método de preparación del material a base de aluminosilicato.

10 Más exactamente, la invención se refiere un método de preparación de un material a base de un aluminosilicato elegido entre aluminosilicato de bario BAS, aluminosilicato de bario y de estroncio BSAS, y aluminosilicato de estroncio SAS.

15 Por material a base de aluminosilicato, generalmente se hace referencia a un material que comprende un 80 % en masa o más, de preferencia incluso un 100 % en masa de aluminosilicato tal como aluminosilicato de bario.

El aluminosilicato de Bario que se puede definir como un material cerámico de tipo óxido responde a la fórmula  $BaAl_2Si_2O_8$  y generalmente también se denomina con la abreviatura BAS que se usará en lo sucesivo.

20 Además, la invención se refiere a un método de preparación del material compuesto de matriz de aluminosilicato, en particular de aluminosilicato de bario reforzado con refuerzos de óxido de metal.

El material compuesto preparado de ese modo encuentra su aplicación en particular en el campo aeronáutico o aeroespacial, por ejemplo para la fabricación de radomos.

25

**Estado de la técnica anterior**

El BAS presenta numerosas propiedades que hacen de él un material interesante para múltiples aplicaciones. Por lo tanto, el BAS se conoce por tener un coeficiente de dilatación térmica bajo [1] una resistencia a la oxidación y a la reducción excelente [1], propiedades dieléctricas estables [2], una gran opacidad a los rayos X [3], y una temperatura de fusión elevada del orden de 1760 °C.

30

El BAS se puede poner en forma de un monolito o bien se puede integrar en un material compuesto [4] y [4A].

35 El BAS se encuentra en la bibliografía en dos formas cristalinas principales, es decir: la forma « Celsiana » o monoclinica, y la forma « Hexacelsiana » (estructura hexagonal de la Celsiana) o hexagonal. También existe una estructura ortorrómbica menor.

La forma Celsiana, monoclinica es estable hasta 1590 °C y se favorece por un bajo coeficiente de dilatación térmica (de  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para su forma vitrocerámica [5] a  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para su forma monolítica [6]).

40

Este bajo coeficiente de dilatación térmica hace que esta forma monoclinica sea compatible con los materiales tales como SiC o  $Si_3N_4$  [7]. Sin embargo, la forma Hexacelsiana, hexagonal es la que se forma principalmente en condiciones normales, sin adiciones de tipo Sr, Ca, Mg, Li...

45

La forma Hexacelsiana, hexagonal es estable entre 1590 °C y 1750 °C y se convierte en metaestable entre 300 °C y 1590 °C.

Esta forma hexagonal tiene un coeficiente de dilatación muy elevado ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), y por ello no es compatible con los refuerzos que se han mencionado anteriormente. Por el contrario, este coeficiente de dilatación es mucho más aproximado al de la alúmina, por ejemplo, que es de aproximadamente  $8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

50

Además, la forma Hexacelsiana presenta un polimorfismo hacia 300 °C. La red pasa de una estructura hexagonal a una estructura ortorrómbica con una variación de volumen del orden de un 3 %.

55

Sin embargo, es posible de hacer un refuerzo para fijar la estructura hexagonal [8].

Entre los métodos de preparación, elaboración del BAS se pueden distinguir los métodos de preparación clásicos y los métodos de preparación, elaboración a partir de hidróxido.

60

• Métodos de preparación clásicos.

Una gran variedad de métodos se han estudiado y desarrollado para sintetizar BAS.

65 El objetivo de la casi totalidad de los métodos estudiados es obtener BAS en la forma monoclinica denominada « Celsiana ».

El documento de Kuo-Tong Lee *et al.* [9] proporciona una división general completa del conjunto de los métodos de preparación del BAS.

5 A partir de este documento que analiza una treintena de trabajos anteriores, es posible elaborar BAS con un método de sol-gel, por sinterización de una mezcla de óxidos, por oxidación del metal sólido, o bien por un método clásico de elaboración de vidrios.

10 La tabla 1 que sigue a continuación obtenida a partir del documento de Kuo-Tong Lee [9] resume las características de los principales métodos usados para preparar el de BAS.

Por lo tanto la Tabla 1 indica los diversos precursores y tratamientos térmicos usados en cada uno de estos métodos y la(las) fase(s) presente(s) en el producto final obtenido al final de cada uno de estos métodos.

Tabla 1

<i>Precursor(s)</i>	<i>Tratamiento térmico</i>	<i>Fase(s) presente(s)*</i>
<b>Vidrios de BAS fundido</b>	1290 °C durante 4 h	H
Igual + 5 % en masa de LiO <sub>2</sub>	1220 °C durante 4 h	C (M) + mullita + vidrio
Vidrio fundido de BAS comprimido en frío	1300 °C durante 20 h	C
<b>Gel de BAS</b>	1080 °C	H (m) + vidrio
igual	1320 °C durante 4 semanas	C
Igual + 2,5 % en mol. de LiO <sub>2</sub>	1100 °C durante 2 min	C
Igual + 5 % en masa de LiO <sub>2</sub>	1020 °C	C
<b>Caolín + BaCO<sub>3</sub></b>	1350 °C durante 24 h	C
Igual + 5 % en mol. de LiF	1200 °C durante 6 h	C
<b>BaCO<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub></b>	1250 °C durante 5 h	H
igual	1500 °C durante 150 h	C
<b>Topacio + BaCO<sub>3</sub></b>	900 °C	C
<b>Zeolita dopada con Ba</b>	950 °C durante 4 h	H(m) + vidrio
igual	1550 °C durante 20 h	C
Ba+Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>	1200 °C durante 35 h	H(m) + BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
igual	1580 °C durante 35 h	H + C(M)
*: H = Hexacelsiana, C = Celsiana, M = fase mayoritaria, m = fase minoritaria		

15 Los trabajos expuestos en el documento [9] que se ha mencionado anteriormente, en otro documento de Kuo-Tong Lee (documento [10]), así como en el documento de I.G. Talmy [11] ponen de antemano el interés de usar precursores en forma de polvos de alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de sílice SiO<sub>2</sub>, y de carbonato de bario BaCO<sub>3</sub>. Las fases de BAS más puras se obtienen después de dos tratamientos térmicos sucesivos.

20 Por lo tanto, en estos métodos de preparación del BAS que comprenden dos tratamientos térmicos sucesivos, una primera etapa consiste en mezclar los polvos de BaCO<sub>3</sub> y de SiO<sub>2</sub> y en tratar esta mezcla a 1150 °C durante 4 horas. Una segunda etapa consiste en recuperar el compuesto formado al final de la primera etapa, y mezclar con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de tratar todo el conjunto a 1200 °C durante 6 horas. Los dos tratamientos térmicos se realizan en horno tubular con aire. Éste método proporciona un BAS en forma hexagonal cristalizado casi puro. Es posible obtener la forma Celsiana realizando un tercer tratamiento térmico entre 1200 °C y 1530 °C durante varias horas.

25 Este método se realiza en los documentos [4] y [4A], para preparar un polvo de aluminosilicato, en particular de BAS que comprende mayoritariamente en masa BAS de estructura hexagonal, que se usa para preparar materiales compuestos constituidos por una matriz de aluminosilicato de bario reforzado con refuerzos de un óxido de metal o de metaloide.

30

La mayor parte de los métodos expuestos en lo mencionado anteriormente presentan el inconveniente principal cuando se desea preparar preferentemente BAS de estructura hexagonal porque necesita dos etapas sucesivas de tratamiento térmico realizadas en horno tubular con aire.

- 5 Dos documentos más recientes usan cenizas volantes de carbón (« *Coal Fly Ash* » o CFA en inglés) [3] [12]. Las « CFA » son residuos de las centrales de carbón que contienen principalmente, como compuestos químicos, sílice y alúmina en forma de mullita ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) y cuarzo, así como una fase amorfa.

- 10 El documento de Long-Gonzalez [12] muestra que es posible sintetizar, en una sola etapa, BAS en forma Celsiana o en forma Hexacelsiana. La sustitución del Ba por Sr favorece la formación de la forma Celsiana en perjuicio de la forma Hexacelsiana.

- 15 El método de fabricación del presente documento consiste en mezclar las CFA con alúmina y carbonato de bario (opcionalmente carbonato de estroncio) y a continuación prensar en frío esta mezcla en una prensa unidireccional. Las muestras de ensayo obtenidas a continuación se tratan térmicamente durante 5 horas en un intervalo de temperaturas comprendido entre 850 °C y 1300 °C. Este método presenta el inconveniente principal de proporcionar muestras de ensayo de múltiples fases, en particular con  $BaSiO_3$ ,  $Ba_2SiO_4$ ,  $BaSi_2O_5$ , así como todas las impurezas inicialmente presentes en las cenizas.

- 20 • Métodos de preparación a partir de hidróxido.

Solamente se ha encontrado un documento que trata de la elaboración de BAS a partir de hidróxido de aluminio.

- 25 Se trata del documento JP-A-S62-71535 de Nagamine Shogo [13]. En este documento, una mezcla minuciosa de partículas de BAS y de  $BaAl_{12}O_{19}$  se obtiene a partir de hidróxido de aluminio y de un compuesto rico en Ba capaz de proporcionar un óxido. Estos dos componentes se tratan térmicamente en una primera etapa para proporcionar  $BaAl_{12}O_{19}$ . A continuación, en una segunda etapa, el  $BaAl_{12}O_{19}$  se mezcla, o bien con Caolín, o bien con BAS (en forma monoclinica), o bien con feldespato. Esta mezcla se trata a temperatura elevada para proporcionar una mezcla de partículas de BAS y de  $BaAl_{12}O_{19}$ . Este material sirve como soporte de catalizador ya que es extremadamente refractario.

Este método presenta el inconveniente principal de proporcionar muestras de ensayo no homogéneas con la presencia de  $BaAl_{12}O_{19}$ .

- 35 Por lo tanto existe, con respecto a lo que se ha mencionado anteriormente, una necesidad de un método de preparación del material a base de un aluminosilicato, dicho aluminosilicato tal como BAS estando constituido (100 % en masa) por aluminosilicato de estructura hexagonal, que comprende un número limitado de etapas de tratamiento térmico, de preferencia una sola etapa de tratamiento térmico.

- 40 También existe la necesidad de un método de preparación de un material a base de un aluminosilicato, tal como aluminosilicato de bario, dicho aluminosilicato tal como BAS estando constituido (100 % en masa) por aluminosilicato de estructura hexagonal, que permite obtener un material homogéneo que comprende por ejemplo al menos un 80 % en masa de aluminosilicato, tal como aluminosilicato de bario, denso, y no fisurado.

- 45 El objetivo de la presente invención es, entre otros, responder a estas necesidades.

- 50 El objetivo de la presente invención es incluso proporcionar un método de preparación del material a base de un aluminosilicato, tal como aluminosilicato de bario, dicho aluminosilicato tal como BAS estando constituido (100 % en masa) por aluminosilicato de estructura hexagonal que no presenta los inconvenientes, limitaciones, defectos, y desventajas de los métodos de la técnica anterior tales como los métodos que se han expuesto anteriormente, y que resuelve los problemas de estos métodos. En resumen de Romain Billard *et al.*, en "Recueil des Résumés - Colloque 17", Conférence pluridisciplinaire sur les matériaux (24 nov. 2014) describe la síntesis del material denso a base de BAS en una sola etapa de sinterización SPS y menciona una mezcla que comprende  $BaCO_3$ ,  $SiO_2$  y una fuente de aluminio distinta al  $Al_2O_3$ , pero no menciona al  $Al(OH)_3$ . Este documento también desvela la obtención de un compuesto de matriz de BAS reforzada con fibras de  $Al_2O_3$ .

### Exposición de la invención

- 60 Este objetivo, e incluso otros, se consiguen, de acuerdo con la invención, con un método de preparación de un material a base de un aluminosilicato elegido entre aluminosilicato de bario BAS, aluminosilicato de bario y de estroncio BSAS, y aluminosilicato de estroncio SAS, dicho aluminosilicato estando constituido por aluminosilicato de estructura hexagonal, caracterizado por que comprende una sola etapa de sinterización en la que se realiza la sinterización de una mezcla de polvos de precursores de dicho aluminosilicato, que comprende un polvo de hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$ , mediante una técnica de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado SPS; por medio de la que se obtiene un material a base de un aluminosilicato, dicho aluminosilicato estando constituido por aluminosilicato de estructura hexagonal.

Por lo tanto el aluminosilicato se elige entre aluminosilicato de bario BAS, aluminosilicato de bario y de estroncio BSAS, y aluminosilicato de estroncio SAS.

5 Por mezcla de polvos de precursores del aluminosilicato, se hace referencia a una mezcla de polvos de compuestos que durante la sinterización por SPS reaccionan entre ellos para proporcionar el aluminosilicato.

10 Experto en la materia puede elegir fácilmente, en función del aluminosilicato a obtener, los polvos de precursores adecuados que proporcionarán el aluminosilicato deseado durante la sinterización por SPS, sabiendo que, de acuerdo con la invención, la mezcla de polvos de precursores comprende obligatoriamente un polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Los polvos de precursores distintos al polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se pueden elegir entre los polvos de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , de sílice  $\text{SiO}_2$ , y de carbonato de estroncio.

15 Generalmente, la mezcla de polvos de precursores puede no comprender alúmina.

20 De preferencia, el aluminosilicato es aluminosilicato de bario BAS y la mezcla de polvos de precursores comprende entonces, de preferencia consiste en, una mezcla de un polvo de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , de un polvo de sílice  $\text{SiO}_2$ , y de un polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

El método de acuerdo con la invención no se ha descrito ni sugerido nunca en la técnica anterior tal como se representa en particular con los documentos que se han estudiado anteriormente.

25 El método de acuerdo con la invención se distingue fundamentalmente de los métodos de preparación de BAS de la técnica anterior por al menos tres características esenciales.

30 De acuerdo con una primera característica, el método de acuerdo con la invención comprende una sola etapa de tratamiento térmico, en otros términos, una etapa única de tratamiento térmico, realizada por SPS, el transcurso de la cual se obtiene directamente el aluminosilicato, tal como BAS, deseado.

Debido al hecho de que comprende una etapa única de tratamiento térmico, el método de acuerdo con la invención supera de ese modo uno de los problemas principales de los métodos de la técnica anterior que realizan dos etapas sucesivas de tratamiento térmico.

35 De acuerdo con una segunda característica del método de acuerdo con la invención, el aluminosilicato, tal como BAS, se prepara a partir de una mezcla específica de polvos de precursores, es decir, una mezcla de polvos de precursores caracterizada por que comprende un polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

40 Por ejemplo, en el caso en el que se prepara un material a base de BAS, la mezcla de polvos de precursores es una mezcla de un polvo de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , de un polvo de sílice  $\text{SiO}_2$ , y de un polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

45 Por último, de acuerdo con una tercera característica del método de acuerdo con la invención, la etapa única de tratamiento térmico se realiza mediante una técnica específica, es decir, una técnica de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado SPS.

La preparación de BAS, *a fortiori* de BAS que comprende, en mayoría en masa, aluminosilicato de bario de estructura hexagonal a partir de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ni se describe, ni se sugiere en la técnica anterior.

50 En otras palabras, el uso de hidróxido de aluminio como producto de partida, precursor, para la preparación de BAS ni se describen y se sugieren la técnica anterior.

55 De manera sorprendente, es precisamente el hidróxido de aluminio, que mezclado con otros precursores, tales como carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$  y sílice  $\text{SiO}_2$ , por ejemplo sílice cristalizada, que se pueden calificar como precursores clásicos, permite, gracias al tratamiento térmico por SPS, obtener en una sola etapa un material a base de un aluminosilicato, tal como BAS, y sobre todo el material a las de un aluminosilicato, tal como BAS, en el que el BAS está constituido por el aluminosilicato de estructura hexagonal, y dicho material siendo homogéneo, denso y no fisurado.

60 La preparación de un aluminosilicato, tal como BAS, usando la técnica de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado (« *Spark Plasma Sintering* » o « SPS » en inglés) no se ha descrito en la técnica anterior. *A fortiori*, la preparación de un aluminosilicato, tal como BAS de estructura hexagonal usando la técnica de SPS, y usando una mezcla de polvos específica que contiene hidróxido de aluminio, no se ha descrito en la técnica anterior.

65 Existen documentos que describen la elaboración, con la técnica de SPS, de materiales compuestos de matriz de BAS y con refuerzos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [7] o bien con refuerzos de óxidos de metal [4] y [4A].

Pero en estos documentos, la técnica de SPS se usa para preparar materiales compuestos a partir de BAS previamente sintetizados y no para preparar este BAS.

5 El documento de Feng Ye [7] consiste en hacer crecer granos alargados de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en una matriz vítrea de BAS. Un tratamiento térmico clásico es necesario para a continuación hacer cristalizar el BAS. En el material obtenido, el BAS es minoritario, representa un 30 % en masa.

10 En los documentos [4] y [4A], la técnica de SPS se usa para densificar una mezcla de polvo de aluminosilicato, en particular de BAS previamente preparado, y de refuerzos de óxidos de metal y preparar de ese modo un material compuesto. El BAS usado es BAS obtenido con un método clásico de doble tratamiento térmico, idéntico al método que se describe en el documento [10], y no al BAS obtenido mediante una técnica de SPS.

15 Por último no hay ninguna mención, ni ninguna sugerencia en la técnica anterior de que un aluminosilicato de bario, tal como BAS, se pueda elaborar en una sola etapa por SPS a partir de hidróxido de aluminio. De manera sorprendente, es justamente el uso de hidróxido de aluminio como precursor del aluminosilicato, tal como BAS, Asociado a la realización de la técnica de SPS, lo que permite por primera vez, la síntesis en una sola etapa de un aluminosilicato tal como BAS, que permite obtener además un aluminosilicato tal como BAS constituido por el aluminosilicato de estructura hexagonal, y que por último permite preparar un material a base de un aluminosilicato, tal como BAS, homogéneo (por homogéneo se hace referencia a que el material de acuerdo con la invención comprende al menos un 80 % en masa de aluminosilicato, tal como aluminosilicato de bario, y que este aluminosilicato se reparte uniformemente en el conjunto del material), denso (por denso se hace referencia a que el material acuerdo con la invención presenta generalmente una densidad superior a un 95 % de la densidad teórica), y no fisurado.

25 Dicho de otro modo, de acuerdo con la invención se ha mostrado que, de manera sorprendente, para obtener Un aluminosilicato tal como BAS en una sola etapa, era necesario usar hidróxido de aluminio y una sinterización por SPS.

30 Se ha puesto en evidencia, de manera sorprendente, de acuerdo con la invención, que la asociación de este precursor específico de esta técnica de sinterización específica podría permitir la obtención, en una sola etapa de sinterización, de un material a base de un aluminosilicato, tal como BAS, dicho BAS estando constituido por BAS de estructura hexagonal, y dicho material siendo homogéneo, denso, y no fisurado.

35 En efecto, como lo muestran los ejemplos que siguen a continuación usando clásicamente alúmina y una sinterización en horno tubular, se obtiene un material muy heterogéneo constituido por medio solamente de BAS. Si se usa alúmina con una sinterización por SPS, ésta conduce a la fusión del material, y por último si se usa hidróxido de aluminio con una sinterización clásica, está también conduce a una muestra de ensayo muy heterogénea.

40 De forma ventajosa (en el caso en el que el aluminosilicato preparado es aluminosilicato de bario BAS), la proporción molar del polvo de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , del polvo de sílice  $\text{SiO}_2$ , y del polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en la mezcla de polvos de precursores es de 1 mol de  $\text{BaCO}_3$  por 2 moles de sílice  $\text{SiO}_2$ , y 2 moles de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

45 De forma ventajosa, la mezcla de polvos de precursores, por ejemplo la mezcla de polvo de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , del polvo de sílice  $\text{SiO}_2$ , y del polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se prepara poniendo en suspensión los polvos en un disolvente, homogeneizando la suspensión, y secando la suspensión.

50 El disolvente se puede elegir entre los alcoholes, de preferencia entre los alcoholes alifáticos de 1 a 10 C tales como etanol; agua; y sus mezclas.

De preferencia, el disolvente es agua a un pH básico, de preferencia a un pH de 10 a 12, por ejemplo 11.

55 Se ha observado (véase el ejemplo 5) que el uso de un medio básico durante la preparación de la mezcla de los polvos permite obtener una microestructura más homogénea del material final.

El agua a pH básico generalmente contiene una base, que de preferencia es amoniaco.

O bien, el disolvente puede ser agua a un pH ácido, por ejemplo un pH de 4.

60 De forma ventajosa, durante la sinterización, se puede observar una primera etapa a una primera temperatura para eliminar el agua contenida en el hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , una segunda etapa opcional a una segunda temperatura para formar compuestos intermedios (entre los cuales se encuentra por ejemplo el  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ), y una tercera etapa a una tercera temperatura para formar el aluminosilicato tal como BAS.

65

De preferencia:

- La primera etapa se realiza a una temperatura de 900 °C a 1000 °C, por ejemplo de 900 °C, durante un periodo de tiempo de 1 a 5 minutos, por ejemplo de 1 minuto;
- 5 - La segunda etapa se realiza a una temperatura de 1100 °C a 1200 °C, por ejemplo de 1100 °C, durante un periodo de tiempo de 0 a 20 minutos, de preferencia de 1 a 20 minutos, por ejemplo de 10 minutos;
- La tercera etapa se realiza a una temperatura de 1200 °C a 1700 °C, por ejemplo de 1200 °C, durante un periodo de tiempo de 1 a 20 minutos, por ejemplo de 10 minutos.

10 De forma ventajosa, el material a base de un aluminosilicato, tal como aluminosilicato de bario BAS, preparado es denso (es decir, presenta generalmente una densidad superior a un 95 % de la densidad teórica), homogéneo y no fisurado.

15 El método de acuerdo con la invención puede comprender, además, una etapa en el transcurso de la cual el material a base de un aluminosilicato, constituido por aluminosilicato de estructura hexagonal, se trata térmicamente para transformar el aluminosilicato de estructura hexagonal en aluminosilicato de estructura ortorrómbica, o en aluminosilicato de estructura monoclinica.

20 Dicho de otro modo, la fase del aluminosilicato, tal como BAS del material obtenido de acuerdo con la invención es hexagonal y para el experto en la materia es fácil, si lo desea, realizar un tratamiento térmico clásico para transformar la fase hexagonal en fase monoclinica.

25 La invención también se refiere a un método de preparación de un material compuesto, constituido por una matriz de al menos un aluminosilicato, reforzado con refuerzos con al menos un óxido de metal o de metaloide cuyo coeficiente de dilatación es aproximado al del al menos un aluminosilicato, en el que se realizan las siguientes etapas sucesivas:

- a) se prepara un material a base de un aluminosilicato con el método de acuerdo con la invención tal como se ha descrito anteriormente, y se prepara un polvo de dicho material a base de un aluminosilicato;
- 30 b) se pone en contacto el polvo del material a base de un aluminosilicato, con refuerzos con al menos un óxido de metal o de metaloide cuyo coeficiente de dilatación es aproximado al del aluminosilicato;
- c) se realiza una sinterización del polvo del material a base de un aluminosilicato y de los refuerzos con al menos un óxido de metal o de metaloide con un método de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado;
- d) se enfría el polvo y los refuerzos sinterizados;
- 35 e) se recupera el material compuesto.

40 Por óxido de metal o de metaloide cuyo coeficiente de dilatación es aproximado al del al menos un aluminosilicato, generalmente se hace referencia a que el coeficiente de dilatación del óxido de metal o de metaloide se diferencia del coeficiente de dilatación del aluminosilicato en no más de un 10 %, de preferencia en no más de un 5 %, de preferencia incluso en no más de un 1 %.

El aluminosilicato se elige entre aluminosilicato de bario BAS, aluminosilicato de bario y de estroncio BSAS, y aluminosilicato de estroncio SAS.

45 De preferencia, el aluminosilicato es aluminosilicato de bario BAS.

El aluminosilicato, tal como BAS, puede estar constituido por aluminosilicato tal como BAS, de estructura hexagonal, en cuyo caso los refuerzos generalmente son de alúmina.

50 O bien, el aluminosilicato, tal como BAS, está constituido por aluminosilicato tal como BAS, de estructura monoclinica, en cuyo caso los refuerzos son generalmente de SiC o de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

55 De forma ventajosa, los refuerzos con al menos un óxido de metal o de metaloide se pueden presentar en una o varias forma(s) elegida(s) entre partículas tales como fibras largas y fibras cortas también denominadas triquitas o whiskers; y tejidos de fibras.

60 Durante la etapa b), se puede preparar una mezcla de polvo de un aluminosilicato, tal como de polvo de aluminosilicato de bario, y de partículas de al menos un óxido de metal o de metaloide; o bien, durante la etapa b), se impregna un tejido de fibras con al menos un óxido de metal o de metaloide con una barbotina de polvo de al menos un aluminosilicato, tal como polvo de aluminosilicato de bario.

65 El método de preparación de un material compuesto de acuerdo con la invención se diferencia de los métodos de preparación de un material compuesto de la técnica anterior de ese tipo, por el hecho de que comprende una etapa a) en el transcurso de la cual se preparó material a base de un aluminosilicato con el método de acuerdo con la invención tal como se ha descrito anteriormente. De este modo, el método de preparación de un material compuesto de acuerdo con la invención presenta, de manera inherente, todas las ventajas relacionadas con la realización de

esta etapa a) con el método de preparación de un material a base de un aluminosilicato de acuerdo con la invención.

#### Breve descripción de las figuras

5 Otras características y ventajas de la invención aparecerán mejor con la lectura de la descripción que sigue a continuación, proporcionada a modo ilustrativo y no limitante en referencia a las Figuras adjuntas, en las que:

- La Figura 1 es una vista esquemática en sección vertical de un ejemplo de aparato de SPS para la realización del método de acuerdo con la invención.
- 10 - La Figura 2 es un gráfico que muestra un ciclo térmico usado durante la etapa de sinterización por SPS del método de acuerdo con la invención.

En abscisas se representa el tiempo (en minutos) y en ordenadas se representa la temperatura (en °C).

- 15 - Las Figuras 3A y 3B son microfotografías, realizadas con microscopio electrónico de barrido de una sección de una pastilla de BAS (muestra de ensayo 1, Ejemplo 1) obtenida con un método de acuerdo con la técnica anterior en el que en el que se realiza una sinterización en dos etapas en un horno tubular a partir de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

20 La escala usada en la Figura 3A representa 500  $\mu\text{m}$ .

La escala usada en la Figura 3B representa 50  $\mu\text{m}$ .

- 25 - La Figura 4 es un difractograma obtenido durante el análisis por DRX (Difracción de Rayos X con el método de polvo) de una pastilla de BAS (muestra de ensayo 1, Ejemplo 1) obtenida con un método de acuerdo con la técnica anterior en el que en el que se realiza una sinterización en dos etapas en un horno tubular a partir de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

30 En abscisas se representa 2 Theta (en °), y en ordenadas se representa Lin (en recuentos).

- Las Figuras 5A y 5B son microfotografías, realizadas con microscopio electrónico de barrido de una sección de una pastilla de BAS (muestra de ensayo 2, Ejemplo 2) obtenida con un método de acuerdo con la técnica anterior en el que en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 1, de una mezcla de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

35 La escala usada en la Figura 5A representa 500  $\mu\text{m}$ .

La escala usada en la Figura 5B representa 50  $\mu\text{m}$ .

- 40 - La Figura 6 es un difractograma obtenido durante el análisis por DRX (Difracción de Rayos X con el método de polvo) de una pastilla de BAS (muestra de ensayo 2, Ejemplo 2) obtenida con un método de acuerdo con la técnica anterior en el que en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 1, de una mezcla de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

45 En abscisas se representa 2 Theta (en °), y en ordenadas se representa Lin (en recuentos).

- Las Figuras 7A y 7B son microfotografías, realizadas con microscopio electrónico de barrido de una sección de una pastilla de BAS (muestra de ensayo 3, Ejemplo 3) obtenido con un método no de acuerdo con la invención en el que en el que se realiza una sinterización en dos etapas en un horno tubular a partir de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dispersos en etanol.

50 La escala usada en la Figura 7A representa 500  $\mu\text{m}$ .

La escala usada en la Figura 7B representa 50  $\mu\text{m}$ .

- 55 - La Figura 8 es un difractograma obtenido durante el análisis por DRX (Difracción de Rayos X con el método de polvo) de una pastilla de BAS (muestra de ensayo 3, Ejemplo 3) obtenida con un método de acuerdo con la técnica anterior en el que en el que se realiza una sinterización en dos etapas en un horno tubular a partir de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dispersos en etanol.

60 En abscisas se representa 2 Theta (en °), y en ordenadas se representa Lin (en recuentos).

- Las Figuras 9A y 9B son microfotografías, realizadas con microscopio electrónico de barrido de una sección de una pastilla de BAS (muestra de ensayo 4, Ejemplo 4) obtenido con un método de acuerdo con la invención en el que en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 1, de una mezcla de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  disperso en etanol.

65

La escala usada en la Figura 9A representa 500  $\mu\text{m}$ .

La escala usada en la Figura 9B representa 50  $\mu\text{m}$ .

- 5 - La Figura 11 es un difractograma obtenido durante el análisis por DRX (Difracción de Rayos X con el método de polvo) de una pastilla de BAS (muestra de ensayo 4, Ejemplo 4) obtenido con un método de acuerdo con la invención en el que en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 1, de una mezcla de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al(OH)}_3$  disperso en etanol.

10 En abscisas se representa 2 Theta (en  $^\circ$ ), y en ordenadas se representa Lin (en recuentos).

- 15 - Las Figuras 10A y 10B son microfotografías, realizadas con microscopio electrónico de barrido de una sección de una pastilla de BAS (muestra de ensayo 5, Ejemplo 5) obtenido con un método de acuerdo con la invención en el que en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 1, de una mezcla de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al(OH)}_3$  disperso en un medio básico, es decir, agua a pH 11.

La escala usada en la Figura 10A representa 500  $\mu\text{m}$ .

20 La escala usada en la Figura 10B representa 50  $\mu\text{m}$ .

- 25 - La Figura 12 es un difractograma obtenido durante el análisis por DRX (Difracción de Rayos X con el método de polvo) de una pastilla de BAS (muestra de ensayo 5, Ejemplo 5) obtenido con un método de acuerdo con la invención en el que en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 1, de una mezcla de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al(OH)}_3$  disperso en medio básico, es decir, agua a pH 11.

En abscisas se representa 2 Theta (en  $^\circ$ ), y en ordenadas se representa Lin (en recuentos).

### 30 **Exposición detallada de modos de realización particulares**

La descripción que sigue a continuación del método de acuerdo con la invención de preparación de un aluminosilicato se realiza mejor en referencia a la preparación de aluminosilicato de bario. Pero es bastante evidente que el experto en la materia podrá adaptar fácilmente esta descripción, a la preparación de otros aluminosilicatos, tanto si son como por ejemplo aluminosilicato de bario y de estroncio BSAS, o el aluminosilicato de estroncio SAS.

El producto de partida para la preparación del BAS es una mezcla de un polvo de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , de un polvo de sílice  $\text{SiO}_2$ , y de un polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al(OH)}_3$ .

40 Incluso ahí, es muy evidente que la elección de los polvos que constituyen la mezcla será fácilmente adecuada para la preparación de otros aluminosilicatos distintos al BAS, no obstante con la condición de que la mezcla de polvo contenga de hidróxido de aluminio  $\text{Al(OH)}_3$ .

45 La sílice es de preferencia sílice cristalizada, en forma de cuarzo. Los polvos de sílice usados son generalmente polvos comerciales de alta pureza, es decir, generalmente superior o igual a un 99 %.

La granulometría media de los polvos de sílice y de carbonato de bario es generalmente de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , de preferencia de 2 a 5  $\mu\text{m}$ .

50 La granulometría del polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al(OH)}_3$  es generalmente de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , de preferencia de 2 a 5  $\mu\text{m}$ .

55 En esta mezcla de polvos para preparar BAS, la proporción molar del polvo de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , del polvo de sílice  $\text{SiO}_2$ , y del polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al(OH)}_3$  es de preferencia de 1 mol de  $\text{BaCO}_3$ , 2 moles de sílice  $\text{SiO}_2$ , y 2 moles de hidróxido de aluminio  $\text{Al(OH)}_3$ .

De preferencia, la mezcla de polvo de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , del polvo de sílice  $\text{SiO}_2$ , y del polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al(OH)}_3$  se prepara poniendo en suspensión los polvos en un disolvente, homogeneizando la suspensión, y secando la suspensión.

60 La preparación de la mezcla de polvos comienza con una pesada de los diferentes polvos en un mismo recipiente.

65 A continuación se añade un disolvente a los polvos contenidos en este mismo recipiente para obtener una suspensión o dispersión de dichos polvos. Esta suspensión o dispersión tiene de preferencia una concentración de 50 a 100 g/l.

El disolvente se puede elegir entre los alcoholes, de preferencia entre los alcoholes alifáticos de 1 a 10 C tales como etanol; agua; y sus mezclas.

Un disolvente preferente es agua a un pH básico, de preferencia a un pH de 10 a 12, por ejemplo 11.

5

Con el fin de obtener un pH de ese tipo, el agua contiene una base que es por ejemplo amoniac.

La suspensión, dispersión de polvos a continuación se homogeneiza.

10 Esta homogeneización se puede realizar mediante cualquier técnica adecuada conocida por el experto en la materia.

Por ejemplo, esta homogeneización se puede realizar con la acción de ultrasonidos, con la ayuda de un aparato de sonicación.

15 Por lo tanto, la homogeneización de la dispersión, solución se puede realizar con la ayuda de un aparato de sonicación Vibrocell® 75401, funcionando por ejemplo durante 4 minutos a un 30 % de potencia con 2 segundos de actividad y 2 segundos de parada.

La suspensión, dispersión, a continuación se seca.

20

Este secado se puede realizar mediante cualquier técnica adecuada conocida por el experto en la materia. Por ejemplo el secado de la suspensión, dispersión se puede realizar sobre una placa calefactora.

25 El secado se realiza generalmente a una temperatura de 100 °C a 140 °C, por ejemplo de 120 °C, durante un periodo de tiempo de 0,5 a 3 horas, por ejemplo un periodo de duración de una hora.

Al final del secado, se obtiene una mezcla homogénea de los polvos de precursores que no contiene más disolvente.

30 De acuerdo con la invención, a continuación se realiza, en una sola etapa, la sinterización de la mezcla de polvos de precursores, por ejemplo de la mezcla de un polvo de carbonato de bario  $BaCO_3$ , de un polvo de sílice  $SiO_2$ , y de un polvo de hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$  mediante una técnica de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado SPS.

35 La tecnología de la sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado (« *Spark Plasma Sintering* » o « *SPS* » en inglés) también se conoce con la denominación inglesa de « *Field Activated Sintering Technique* » o FAST o incluso con la denominación de « *fritagge flash* ». Este método permite en particular la densificación rápida de polvos.

40 La « SPS » es una técnica de sinterización que consiste en aplicar de forma simultánea sobre la muestra de ensayo pulverulenta que se va a densificar una presión uniaxial e impulsos (« pulsos ») de corriente de fuerte intensidad que provocan un aumento de la temperatura de la muestra de ensayo. La corriente se aplica en forma de series de impulsos de corriente, por ejemplo de un periodo de 3,2 ms, cuya intensidad puede alcanzar varios miles de amperios, por ejemplo hasta 8000 A, incluso 50000 A.

45 La corriente se aplica a la muestra de ensayo por medio de un montaje de bandejas y de pistones de grafito, la mezcla de polvos se inserta en el interior de una matriz, camisa, aparato de formación de pastillas, o molde de grafito.

El montaje constituido por la camisa, aparato de formación de pastillas, o molde, los pistones y las bandejas, es el único, en el recinto vacío, que va a aumentar la temperatura.

50

Más exactamente, en la Figura 1 se ha representado el principio de funcionamiento de un aparato de SPS que es adecuado para la realización del método de acuerdo con la invención, y sus principales órganos. La mezcla de los polvos (1), se coloca en un molde, una camisa, matriz, aparato de formación de pastillas de grafito (2), entre dos pistones también de grafito (3). Una presión (4) se aplica a estos pistones (3), y una corriente continua (5) se aplica a los electrodos (6). La mezcla de los polvos (1), los pistones (3), la camisa de grafito (2) y una parte de los electrodos (6) se colocan en el interior de un recinto a vacío (7).

55

La temperatura se sigue por medio de un pirómetro óptico que también dirige la potencia eléctrica inyectada en el montaje.

60

El principal interés de la tecnología « SPS » es aumentar la temperatura con un mínimo de energía calorífica y de hacer reaccionar y densificar, la mezcla de de polvos en tiempos relativamente cortos del orden de varios minutos, por ejemplo de 5 a 10 minutos.

65 La rapidez de la sinterización permite limitar los fenómenos de difusión y de crecimiento granular lo que tiene como efecto conservar tamaños de grano submicrométricos. Es posible alcanzar una densidad cercana a un 100 %.

Generalmente se comienza colocando la mezcla de polvos en el interior del molde, aparato de formación de pastillas, camisa, matriz de grafito de la máquina, dispositivo de « SPS », que se ha descrito anteriormente.

5 Generalmente, se coloca una lámina de grafito flexible tal como el producto comercializado con el nombre comercial de PAPYEX® por la compañía Carbone Lorraine entre la mezcla de polvos y las paredes internas del molde y entre la mezcla de polvos y los pistones. Esta lámina tiene como objeto impedir que los polvos reaccionen con el borde y los pistones y conservarlos.

10 El PAPYEX® puede estar revestido sobre una de sus caras, es decir, la cara en contacto con la mezcla de polvos, con una capa de nitruro de boro, BN.

El BN desempeña el papel de Barrera de difusión entre los precursores y el grafito.

15 El molde de grafito también puede estar revestido con una amortiguación de grafito para limitar la radiación.

El aparato de formación de pastillas, matriz, camisa, molde de grafito y los pistones a continuación se colocan en la máquina de SPS tal como la máquina que se describe en la Figura 1.

20 El recinto vacío se cierra y a continuación se ceba lo que se ha colocado al vacío. Cuando el vacío deseado, es decir, cuando la presión es generalmente inferior a 10 Pa, la operación de sinterización por SPS propiamente dicha puede comenzar a continuación.

25 Se aplica una presión suficiente a dicha mezcla de polvos y de forma simultánea, se aplica una corriente eléctrica pulsada suficiente a dicha mezcla para elevar la temperatura de la pieza hasta una temperatura suficiente como para provocar una reacción y una sinterización de la mezcla de polvos de precursores.

30 En otros términos, cuando todo está en contacto (aparato de formación de pastillas, pistones, mezcla), se puede generar una corriente eléctrica con el fin de crear el aumento de temperatura. De manera general, el amperaje máximo que puede soportar una matriz está relacionado en particular con su diámetro. Por lo tanto, para un diámetro de nuestra de ensayo de 8 mm, se pueden aplicar 2000 A sin arriesgarse a deteriorar la matriz. Para diámetros más elevados tales como 20 mm, se pueden aplicar 4000 A o más.

35 La corriente eléctrica pulsada aplicada generalmente es de 1 A a 50000 A con el fin de crear un aumento de la temperatura hasta una temperatura (temperatura de la etapa) comprendida entre 1000 °C y 2500 °C. La presión que se aplica al mismo tiempo corresponde a una fuerza aplicada de 0,01 MPa a 500 MPa.

40 De preferencia, la presión aplicada es de acuerdo con la invención generalmente de 1 a 200 MPa y la intensidad aplicada es de preferencia de 500 a 8000 A. De preferencia, la presión es de 10 a 150 MPa, de preferencia incluso de 20 a 100 MPa, por ejemplo de 40 MPa.

De preferencia, la intensidad es de 200 a 6000 A, de preferencia incluso de 300 a 1000 A.

45 Los valores de presión y de intensidad se eligen dentro de los intervalos que se han mencionado anteriormente con el fin de que la temperatura de la mezcla de polvos de usuales se eleve a una temperatura (temperatura de la etapa) que permita la reacción, la sinterización de la mezcla de polvos de precursores, y su densificación, de preferencia su densificación total. Una temperatura de ese tipo es generalmente de 700 °C a 2000 °C, de preferencia de 1000 °C a 1500 °C, de preferencia incluso de 1100 °C a 1300 °C, por ejemplo de 1200 °C.

50 El periodo de duración durante el cual se mantiene dicha temperatura (incluso denominada temperatura de la etapa) por ejemplo de 1200 °C, duración que cambia se puede denominar duración o tiempo de etapa es una duración corta generalmente de 0 a 10 minutos, de preferencia de 0 a 7 minutos, por ejemplo de 5 minutos.

55 Cuando el tiempo de etapa es igual a 0, esto significa que se realiza un aumento de temperatura hasta la temperatura máxima y que se vuelve a bajar a la temperatura ambiente sin que se observe una etapa.

Se observará que esta duración de la etapa es en todos los casos muy baja, con respecto a otros métodos de sinterización.

60 Una duración de sinterización de ese tipo muy corta es particularmente ventajosa en el caso de que BAS es BAS hexagonal, ya que permite « fijar » la fase de alta temperatura, hexagonal, metaestable del BAS.

Además, el tiempo del ciclo sin incluir el enfriamiento, y la duración global, total del ciclo completo con el enfriamiento, se reducen.

65 Este tiempo de ciclo es por ejemplo de 10 a 30 minutos, en particular de 20 a 22 minutos solamente, y la duración del ciclo completo es de aproximadamente una hora, lo que constituye otra ventaja del método de acuerdo con la

invención.

Generalmente es importante controlar el descenso de temperatura y de presión con el fin de evitar la fisuración del material.

5 El enfriamiento del material generalmente se realiza de manera no demasiado brusca como puede entender el experto en la materia en este campo de la técnica. Por lo tanto, generalmente se observará una velocidad de enfriamiento de 1 °C a 600 °C por minuto, por ejemplo de 10 °C a 100 °C/min desde la etapa de temperatura.

10 De preferencia, El enfriamiento se realiza por rampas sucesivas que presentan pendientes diferentes, de modo que el enfriamiento se puede realizar por ejemplo como sigue a continuación: 45 °C/min de la temperatura de la etapa a 600 °C; a continuación y enfriamiento de acuerdo con la inercia de la máquina de 600 °C a la temperatura ambiente.

15 Para el experto en la materia es evidente que el ciclo de temperatura-presión usado se tiene que optimizar para cada tipo de mezcla de polvos de precursores. Por el contrario, sean cuales sean los aumentos, los descensos o las variaciones de las etapas en temperatura y en presión, la simultaneidad de la temperatura y de la presión es indispensable para una buena sinterización de la mezcla de polvos de precursores.

20 De forma ventajosa, los parámetros de temperatura y por lo tanto de intensidad, y de presión (o de fuerza aplicada, la presión dependiendo de la superficie de apoyo que sigue la relación bien conocida  $P = F/S$ ) no se, desde la temperatura ambiente y la presión de 0 MPa, aplican de manera violenta, instantánea, pero se elevan de manera progresiva desde la temperatura ambiente y una presión de 0 MPa.

25 Por lo tanto, para la temperatura (regida por la intensidad), se realizará de preferencia un aumento progresivo con una rampa, o varias rampas que presentan opcionalmente pendientes diferentes, estas rampas siendo separadas opcionalmente por etapas intermedias, para llegar hasta la temperatura máxima que se ha mencionado anteriormente, incluso denominada temperatura de etapa o de sinterización.

30 Dicha o dichas rampas de temperatura tienen preferentemente una pendiente de 50 °C a 200 °C/min, por ejemplo de 80 °C/min o de 100 °C/min.

Globalmente, para alcanzar la temperatura máxima, por ejemplo de 1200 °C, se ajusta de preferencia el aumento de temperatura de las rampas para que sea lo más aproximadamente posible a una rampa a 80 °C/minuto.

35 De acuerdo con la invención, durante la sinterización, se puede observar una primera etapa a una primera temperatura para eliminar el agua contenida en el hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$ , una segunda etapa opcional a una segunda temperatura para formar compuestos intermedios, y una tercera etapa a una tercera temperatura para formar el aluminosilicato, tal como BAS.

- 40 - La primera etapa se puede realizar a una temperatura de 900 °C a 1000 °C, por ejemplo de 900 °C, durante un periodo de tiempo de 1 a 5 minutos, por ejemplo de 1 minuto;
- La segunda etapa se puede realizar a una temperatura de 1100 °C a 1200 °C, por ejemplo de 1100 °C, durante un periodo de tiempo de 0 a 20 minutos, de preferencia de 1 a 20 minutos, por ejemplo de 10 minutos;
- 45 - La tercera etapa se puede realizar a una temperatura de 1200 °C a 1700 °C, por ejemplo de 1200 °C, durante un periodo de tiempo de 1 a 20 minutos, por ejemplo de 10 minutos.

50 Para la presión, del mismo modo, se podrá, de forma ventajosa a realizar un aumento progresivo con una rampa, o varias rampas que presentan opcionalmente pendientes diferentes, estas rampas estando obscenamente separadas por etapas intermedias, para llegar hasta la presión máxima que se ha indicado anteriormente, incluso denominada presión de etapa o de sinterización.

Dicha o dichas rampas de presión tienen generalmente una pendiente de 1 MPa/min a 20 MPa/min, de preferencia de 5 a 10 MPa/min.

55 El aumento de temperatura y el aumento de presión tanto si son progresivas como no, se hacen de preferencia de manera simultánea, concomitante, con una misma duración.

Si se realizan varias rampas de presión y varias rampas de temperatura, las rampas de presión y de temperatura correspondientes tienen de preferencia la misma duración.

60 Aplicando los parámetros de temperatura (y por lo tanto de intensidad) y/o de presión (y por lo tanto de fuerza aplicada) de manera progresiva y no de manera violenta, repentina, instantánea, de ese modo se evita someter el material a presiones demasiado fuertes y no se va a lamentar ninguna fractura del material.

65 A modo de ejemplo, un aumento de temperatura, desde la temperatura ambiente (generalmente de 20 °C a 25 °C), hasta 1200 °C, se podrá realizar de la siguiente manera (véase la Figura 2):

- temperatura ambiente a 570 °C: 1 minuto aproximadamente;
- de 570 °C a 600 °C: 4 minutos aproximadamente;
- de 600 °C a 900 °C: 3 minutos aproximadamente;
- 5 - etapa a 900 °C: 1 minutos aproximadamente;
- 900 °C a 1100 °C: 3 minutos aproximadamente;
- Etapa a 1100 °C: 10 minutos aproximadamente;
- 1100 °C a 1200 °C: 1 minuto aproximadamente;
- Etapa a 1200 °C: 10 minutos aproximadamente;
- 10 - Enfriamiento de 1200 °C a la temperatura ambiente: duración condicionada por la inercia térmica de la máquina, por ejemplo de 10 minutos a 30 minutos, en particular 20 minutos.

Durante el mismo tiempo, la presión evoluciona de la siguiente manera:

- 15 - 40 MPa del tiempo 0 (momento en el que el calentamiento comienza desde la temperatura ambiente, es decir, a principio de la primera rampa de temperatura) al tiempo final (fin del calentamiento, a fin de la etapa a 1200 °C).

20 La corriente se aplica en forma de series, desarrollos de impulsiones (« pulsos »); cada serie, desarrollo, está constituido por un número determinado y regulable de « pulsos ». Las series (desarrollos) se separan entre ellas por un tiempo durante el cual la corriente aplicada es nula.

25 En el método de acuerdo con la invención, generalmente se usan impulsos de 1 a 5 ms, por ejemplo de 3,3 ms de periodo, reunidos generalmente por desarrollo de 1 a 15, por ejemplo 12 impulsiones, cada desarrollo estando generalmente separado por 1 a 15 periodos, por ejemplo 2 periodos, de la duración (tal como 3,3 ms) que se ha mencionado anteriormente, sin corriente.

Es posible cambiar estos valores pero la corriente siempre debe guardar la misma geometría, es decir: desarrollos de impulsiones más o menos numerosos separados por periodos variables sin corriente.

30 La tensión aplicada es de varios voltios, generalmente de 1 a 8 voltios, de preferencia de 2 a 7 voltios, habitualmente de 3 V para 500 A.

Al final del enfriamiento, generalmente hasta la temperatura ambiente, por ejemplo de 20 °C a 25 °C, se recupera el material preparado con el método de acuerdo con la invención en el aparato de « SPS ».

35 El material de acuerdo con la invención es un material a base de un aluminosilicato, dicho aluminosilicato estando constituido por (100 % en masa) aluminosilicato de estructura hexagonal.

40 Como ya se ha indicado anteriormente, por material a base de aluminosilicato, generalmente se hace referencia a un material que comprende un 80 % en masa o más, de preferencia incluso un 100 % en masa de aluminosilicato, tal como aluminosilicato de bario.

El resto del polvo del material de acuerdo con la invención puede comprender, una o varias impurezas elegidas por ejemplo entre alúmina, sílice, y silicatos de bario tales como  $Ba_5Si_8O_{21}$  y  $Ba_3Si_5O_{13}$ .

45 De forma ventajosa, el material a base de un aluminosilicato tal como el aluminosilicato de bario BAS preparado es denso, homogéneo, y no fisurado.

50 El método de acuerdo con la invención puede comprender, además, una etapa en el transcurso de la cual el material a base de un aluminosilicato, constituido por aluminosilicato de estructura hexagonal, se trata térmicamente para proporcionar un aluminosilicato, constituido por aluminosilicato de estructura monoclinica.

55 Dicho de otro modo, la fase del aluminosilicato, tal como el BAS del material obtenido de acuerdo con la invención es hexagonal y es fácil para el experto en la materia, si lo desea, realizar un tratamiento térmico clásico para transformar la fase hexagonal en fase ortorrómbica o en fase monoclinica.

Por lo tanto, un tratamiento térmico por ejemplo de un periodo de duración de 1 hora a 10 horas, a baja temperatura, por ejemplo hacia 300 °C, permite transformar el BAS hexagonal en BAS ortorrómbico.

60 O bien un tratamiento térmico prolongado por ejemplo de un periodo de duración de 150 horas, a temperatura más elevada, por ejemplo hacia 1200 °C, permite transformar el BAS hexagonal en BAS monoclinico.

65 El material preparado por el método de acuerdo con la invención se puede presentar en diferentes formas, por ejemplo en forma de un monolito o de un polvo, o bien puede servir para preparar un material compuesto que constituye la matriz de este material compuesto, al igual que en los documentos [4] y [4A].

A la salida del SPS el material obtenido es un bloque sinterizado.

Y la invención por lo tanto también se refiere a un método de preparación de un material compuesto, constituido por una matriz de al menos un aluminosilicato, reforzado con refuerzos con al menos un óxido de metal o de metaloide cuyo coeficiente de dilatación es aproximado al del al menos un aluminosilicato.

- 5 En este método, se prepara (etapa a)) un material a base de un aluminosilicato con el método de acuerdo con la invención tal como se ha descrito anteriormente, y a continuación, si fuera necesario, se prepara un polvo de dicho material a base de un aluminosilicato, generalmente por trituración.

10 A continuación, las etapas b) a e) del método de preparación de un material compuesto de acuerdo con la invención, son las etapas a) a d) del método tal como se describe en los documentos [4A] y [4B].

Dicho de otro modo, en el método que se describe en los documentos [4A] y [4B] se usa un polvo del material a base de un aluminosilicato preparado con el método de acuerdo con la invención que se ha expuesto anteriormente.

- 15 Se debe precisar que el polvo de aluminosilicato, por ejemplo de aluminosilicato de bario BAS, puede estar formado por partículas de una forma cualquiera por ejemplo de forma esférica o esferoidal.

20 El tamaño - definido por su dimensión más grande – medio de las partículas del polvo de aluminosilicato de bario es generalmente de 10 nm a 100 micrómetros, de preferencia de 1 micrómetro a 10 micrómetros.

Como se precisa a continuación, cuando el polvo de aluminato, por ejemplo de BAS es de estructura hexagonal, entonces los refuerzos son de preferencia de alúmina.

25 O bien, si el polvo de aluminosilicato es de estructura monoclinica entonces los refuerzos son de preferencia de sílice y/o de mullita.

30 El material compuesto preparado con el método de acuerdo con la invención, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y resistencia a temperaturas elevadas encuentran su aplicación en campos tan diversos como la aeronáutica, el campo aeroespacial por ejemplo para la fabricación de radomos, la industria química y una manera general en todos los campos en los que se requieren excelentes propiedades mecánicas a temperaturas elevadas.

A continuación la invención se va a describir en referencia a los siguientes ejemplos, proporcionados a modo ilustrativo y no limitante.

### 35 Ejemplos

En los ejemplos que siguen a continuación, se preparan cinco muestras de ensayo de Aluminosilicato de Bario BAS.

40 En el ejemplo 1, se prepara una muestra de ensayo de BAS 1 con un método de acuerdo con la técnica anterior en el que se realiza una sinterización en dos etapas en un horno tubular a partir de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

45 En el ejemplo 2, se prepara una muestra de ensayo de BAS, muestra de ensayo 2, con un método no de acuerdo con la invención en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 2, de una mezcla de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En el ejemplo 3, se prepara una muestra de ensayo de BAS, muestra de ensayo 3, con un método no de acuerdo con la invención en el que se realiza una sinterización en dos etapas en un horno tubular a partir de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dispersos en etanol.

50 En el ejemplo 4, se prepara una muestra de ensayo de BAS, muestra de ensayo 4, con un método de acuerdo con la invención en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 2, de una mezcla de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dispersa en etanol y a continuación se seca.

55 En el ejemplo 5, se prepara una muestra de ensayo de BAS, muestra de ensayo 5, con un método de acuerdo con la invención en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 2, de una mezcla de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dispersa en un medio básico, es decir, agua a pH 11, y a continuación se seca.

60 En estos cinco ejemplos, por una parte se muestra el interés de sustituirla alúmina por hidróxido de aluminio en las composiciones de partida con el fin de obtener una mezcla más reactiva y por otra parte la necesidad de usar un tratamiento térmico por SPS más que un tratamiento clásico en un horno tubular. Los ejemplos 1-3 son comparativos.

65

1. Materias primas usadas.

Los polvos usados para la síntesis del BAS son los siguientes:

5 a. Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

El polvo de alúmina de referencia 265497 proviene de la compañía SIGMA-ALDRICH®. El  $d_{50}$  de las partículas es de 10  $\mu\text{m}$  y su pureza es de un 99,7 %.

10 b. Sílice ( $\text{SiO}_2$ ).

El polvo de sílice proviene de la compañía SIGMA-ALDRICH, su referencia es S5631. Se trata de  $\text{SiO}_2$  en forma de cuarzo con una pureza de aproximadamente un 99 %, y una granulometría comprendida entre 0,5 y 10  $\mu\text{m}$  de la cual un 80 % está entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ .

15 c. Carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ).

El polvo de carbonato de bario proviene de la compañía SIGMA-ALDRICH, su referencia es 237108. Su granulometría media es de 5  $\mu\text{m}$ , y su pureza es superior a un 99 %.

20 d. Hidróxido de aluminio de fórmula  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

El polvo de hidróxido de aluminio proviene de la compañía Alfa Aesar®. Su pureza es superior a un 76,5 %. Presenta una granulometría media de 10  $\mu\text{m}$  después de dispersión en el sonotrodo.

25 2. Preparación de las mezclas:

La preparación de las mezclas comienza por una pesada de los diferentes polvos en un mismo recipiente.

30 Un disolvente se añade para obtener una suspensión. El disolvente es etanol o agua con adición de amoníaco.

La suspensión se homogeneiza con la ayuda de un aparato de sonicación Vibrocell® 75401 durante 4 min a un 30 % de potencia con 2 segundos de actividad y 2 segundos de parada.

35 La suspensión a continuación se seca sobre una placa calefactora a 120 °C durante 1 h.

3. Tratamientos térmicos:

Dos tratamientos térmicos se realizaron durante la preparación de las cinco muestras de ensayo.

40 El primer tratamiento es un tratamiento que se puede calificar de tratamiento « clásico » que se realiza en un horno tubular.

El segundo tratamiento es un tratamiento de acuerdo con la invención por SPS.

45 3.1. Tratamientos en horno tubular.

Para los tratamientos en horno tubular, se hacen pastillas con el polvo con la ayuda de una matriz de 10 mm de diámetro. Se usan aproximadamente 1,5 g de polvo por pastilla. La presión aplicada se fija de forma arbitraria en 20 MPa (200 bares).

El tratamiento térmico en horno tubular (Carbolite® 1500) con aire se descomponen en dos etapas. La primera etapa consiste en mezclar  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{SiO}_2$  para hacerlos reaccionar hacia 1150 °C y formar un silicato de bario. El silicato de bario se mezcla a continuación con alúmina para formar el BAS a 1200 °C.

55 3.2 Tratamiento por SPS.

El tratamiento de SPS se puede realizar con un dispositivo tal como el que se ha representado en la Figura 1, que ya se ha descrito anteriormente.

60 Para cada ensayo, dos discos (de 10 mm de rayón) y un cuadrado (de 31 mm de lado) se recortan en una hoja de Papyex® (hoja de grafito) de 0,5 mm de grosor.

65 Las hojas de Papyex® sirven para proteger del molde y para impedir la adhesión del material. El Papyex® se reviste con una capa de BN en las zonas que estarán en contacto con el polvo.

La capa de BN se deposita con la ayuda de una bomba de aerosol. La capa de BN limita la difusión del carbono en el material.

5 La hoja cuadrada de Papyex® se enrolla y a continuación se inserta en la matriz. Un pistón se inserta en la matriz hasta la mitad de su altura. Un disco de Papyex® se deposita contra el pistón. La superficie revestida con BN está en la parte opuesta del pistón. El polvo se vierte y se comprime de forma manual. El segundo disco de Papyex® se inserta con el fin de poner en contacto el polvo con la cara revestida de BN. El segundo pistón se introduce para cerrar el sistema. Una ligera presión, generalmente inferior a 3 kN, se aplica sobre los pistones para evitar tener desplazamientos demasiado importantes durante el ciclo térmico. La posición de los pistones se debe ajustar para  
10 que vuelvan a salir de manera equivalente de cada lado de la matriz.

El conjunto se coloca en una máquina de SPS, tal como la que se representa en la Figura 1. El ciclo de referencia para los ensayos es el que se presenta en la Figura 2.

15 El aumento de temperatura se ajusta para que sea lo más cercano posible a una rampa a 80 °C/min.

Se observan tres etapas.

20 La primera etapa a 900 °C permite la eliminación del agua contenida en el Al(OH)<sub>3</sub> cuando la mezcla de polvos lo contiene. La segunda etapa a 1100 °C durante 10 minutos permite que se formen los compuestos intermedios. La tercera y última etapa a 1200 °C durante 10 minutos termina la reacción para formar el BAS.

La tabla 2 que sigue a continuación indica la composición de los polvos usados para preparar las muestras de ensayo de BAS, así como los tratamientos térmicos usados para preparar las muestras de ensayo de BAS.

25 Tabla 2: Composición de los polvos usados para preparar las muestras de ensayo de BAS, y tratamientos térmicos usados para preparar cada muestra de ensayo.

	Muestra de Ensayo 1	Muestra de Ensayo 2	Muestra de Ensayo 3	Muestra de Ensayo 4	Muestra de Ensayo 5
BaCO <sub>3</sub>	0,694 g	0,694 g	0,487 g	0,487 g	0,487 g
SiO <sub>2</sub>	0,423 g	0,423 g	0,297 g	0,297 g	0,297 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,359 g	0,359 g	0 g	0 g	0 g
Al(OH) <sub>3</sub>	0 g	0 g	0,677 g	0,677 g	0,677 g
Disolvente	Etanol 25 ml	Etanol 25 ml	Etanol 25 ml	Etanol 25 ml	Agua + NH <sub>4</sub> pH = 11
Sinterización	Horno tubular	SPS	Horno tubular	SPS	SPS

#### 4. Caracterización.

30 Las muestras de ensayo preparadas se analizan por DRX (Difracción de Rayos X con el método de polvo) con la ayuda de un difractorómetro Bruker® D8 Advance, y el uso del método Rietveld permite hacer un análisis cuantitativo de las fases.

35 Todas las cantidades se presentan en porcentaje de masa.

El análisis cuantitativo se realiza con la ayuda del software Fullprof®.

40 La calidad de la medición se representa mediante el factor de confianza R<sub>wp</sub>. Hay que minimizar R<sub>wp</sub> con el fin de obtener un valor fiable. Los errores sobre las mediciones presentadas en el presente documento son del orden de un 1 %.

Las observaciones en el microscopio electrónico de barrido (MEBe FEI 400 FEG) de las muestras de ensayo en cortes sirven para controlar la morfología y los elementos presentes en cada una de las fases.

45 Las pesadas hidrostáticas permiten medir la tasa de porosidad en las muestras de ensayo realizadas. El Software ImageJ® permite realizar el análisis de imágenes y por lo tanto correlacionar los resultados obtenidos por DRX y por pesada hidrostática.

50

**Ejemplo 1.**

En este ejemplo, se prepara una muestra de ensayo de BAS, muestra de ensayo 1, mediante un método de acuerdo con la técnica anterior en el que el tratamiento térmico es un doble tratamiento en un horno tubular, es decir, una sinterización en dos etapas en un horno tubular, y el BAS se prepara a partir de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En una primera etapa, una mezcla de polvo de  $\text{BaCO}_3$  y de polvo de  $\text{SiO}_2$  preparada por dispersión en etanol, a continuación con secado de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , se trata térmicamente en un horno tubular con aire hasta una temperatura de  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h.

Los silicatos obtenidos al final de la primera etapa a continuación se mezclan con el polvo de alúmina y la mezcla obtenida se trata térmicamente en un horno tubular con aire a una temperatura de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h, por medio de lo cual se obtiene la muestra de ensayo 1.

Las Figuras 3A y 3B son microfotografías, realizadas con microscopio electrónico de barrido de una sección de la pastilla de BAS, muestra de ensayo 1, obtenida en este ejemplo.

La Figura 4 es un difractograma obtenido durante el análisis por DRX de una pastilla de BAS, muestra de ensayo 1, obtenida en este ejemplo.

La Tabla 3 que sigue a continuación proporciona los resultados de un análisis cuantitativo realizado sobre una muestra de ensayo 1, preparada en este ejemplo, las cantidades indicadas en esta Tabla son en porcentajes de masa.

Tabla 3: Análisis cuantitativo de la muestra de ensayo 1.

Hexacelsiana	Alúmina	$\text{BaSi}_2\text{O}_5$	$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	Rwp
49	23	6	22	17,9

El material de la muestra de ensayo 1 es muy heterogéneo. Los granos que aparecen con color más oscuro sobre la Figura 3 son granos de alúmina. La matriz de color gris es el  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  en su forma hexagonal. Los residuos claros son los silicatos de bario. Solamente una pequeña mitad del material es de la forma hexacelsiana, es decir, un 49 % en masa.

**Ejemplo 2.**

En este ejemplo, se prepara una muestra de ensayo de BAS, muestra de ensayo 2, con un método no de acuerdo con la invención en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 2, de una mezcla de polvos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparada por dispersión en etanol, a continuación con secado de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , que se puede calificar de mezcla de polvos clásicos.

Las Figuras 5A y 5B son microfotografías, realizadas con microscopio electrónico de barrido de una sección de la pastilla de BAS, muestra de ensayo 2, obtenida en este ejemplo.

La Figura 6 es un difractograma obtenido durante el análisis por DRX de una de las pastillas de BAS, muestra de ensayo 2, obtenida en este ejemplo.

La Tabla 4 que sigue a continuación proporciona los resultados de un análisis cuantitativo realizado sobre la muestra de ensayo 2, preparada en este ejemplo, las cantidades indicadas en esta Tabla son en porcentajes de masa.

Tabla 4: Análisis cuantitativo de la muestra de ensayo 2.

Muestra de Ensayo	Hexacelsiana	Alúmina	$\text{BaSi}_2\text{O}_5$	$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	Rwp
SPS $\text{Al}_2\text{O}_3$	10	40	5	23	22	19,8

El material de la muestra de ensayo 2 entra en fusión desde el inicio de la etapa a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . No es posible finalizar el ciclo térmico sobre este tipo de muestra de ensayo. La parte fundida está constituida esencialmente por silicatos de bario en las que el núcleo de la pastilla (Figuras 5A y 5B) es más rico en compuestos de aluminio.

**Ejemplo 3.**

En este ejemplo, se prepara una muestra de ensayo de BAS, la muestra de ensayo 3, con un método no de acuerdo

con la invención en el que en el que se realiza una sinterización en dos etapas en un horno tubular a partir de polvos de BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, y Al(OH)<sub>3</sub> dispersos en etanol.

5 En una primera etapa, una mezcla de polvo de BaCO<sub>3</sub> y de polvo de SiO<sub>2</sub> preparada por dispersión en etanol, a continuación secado de 120 °C a 150 °C, se trata térmicamente en un horno tubular con aire a una temperatura de 1150 °C durante 4 h.

10 Los silicatos obtenidos al final de la primera etapa a continuación se mezclan con el polvo de hidróxido de aluminio y a continuación se secan en presencia de etanol, y la mezcla de polvos seca obtenida se trata térmicamente en un horno tubular con aire a una temperatura de 1200 °C durante 6 h, por medio de la que se obtiene la muestra de ensayo 3.

15 Las Figuras 7A y 7B son microfotografías, realizadas con microscopio electrónico de barrido de una sección de la pastilla de BAS, muestra de ensayo 3, obtenida en este ejemplo.

La Figura 8 es un difractograma obtenido durante el análisis por DRX de una pastilla de BAS, muestra de ensayo 3, obtenida en este ejemplo.

20 La Tabla 5 que sigue a continuación proporciona los resultados de un análisis cuantitativo realizado sobre la muestra de ensayo 3, preparada en este ejemplo, las cantidades indicadas en esta Tabla son en porcentajes de masa.

Tabla 5: Análisis cuantitativo de la muestra de ensayo 3.

Hexacelsiana	Alúmina	BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub>	Ba <sub>0,79</sub> Al <sub>10,9</sub> O <sub>17,14</sub>	Rwp
50	13	5	22	10	33,7

25 La mitad del material de la muestra de ensayo 3 está constituida por BAS en forma hexagonal. La otra mitad está constituida por diversos residuos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> y Ba<sub>0,79</sub>Al<sub>10,9</sub>O<sub>17,14</sub>). Los residuos de alúmina están en forma de agrupamientos. Estos montones de material son los más oscuros de las Figuras 7A y 7B. Las partes claras de las Figuras 7A y 7B están constituidas por silicatos de bario. La fase de tonalidad intermedia de las Figuras 7A y 7B es el BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

#### 30 Ejemplo 4.

35 En este ejemplo, se prepara una muestra de ensayo de BAS, la muestra de ensayo 4, con el método de acuerdo con la invención en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 2, de una mezcla de polvos de BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, y Al(OH)<sub>3</sub> dispersa en etanol, y a continuación se seca.

Las Figuras 9A y 9B son microfotografías, realizadas con microscopio electrónico de barrido de una sección de la pastilla de BAS, muestra de ensayo 4, obtenida en este ejemplo.

40 La Figura 11 es un difractograma obtenido durante el análisis por DRX de una de las pastillas de BAS, muestra de ensayo 4, obtenida en este ejemplo.

45 La Tabla 6 que sigue a continuación proporciona los resultados de un análisis cuantitativo, que no tiene en cuenta más que las fases cristalizadas, realizados sobre la muestra de ensayo 4, preparada en este ejemplo, y la muestra de ensayo 5, preparada en el ejemplo 5, las cantidades indicadas en esta Tabla son en porcentajes de masa.

Tabla 6: Análisis cuantitativo de la muestra de ensayo 4 y de la muestra de ensayo 5, no teniendo en cuenta más que fases cristalizadas.

Muestra de Ensayo	Hexacelsiana	Alúmina	Ba <sub>0,79</sub> Al <sub>10,9</sub> O <sub>17,14</sub>	Rwp
4	98		2	12,8
5	90	7	3	12,9

#### 50 Ejemplo 5.

55 En este ejemplo, se prepara una muestra de ensayo de BAS, la muestra de ensayo 5, con el método de acuerdo con la invención en el que en el que se realiza una sinterización en una sola etapa, por SPS de acuerdo con el ciclo que se presenta sobre la Figura 2, de una mezcla de polvos de BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, y Al(OH)<sub>3</sub> dispersa en un medio básico, es decir, agua a pH 11 y a continuación se seca. Las Figuras 10A y 10B son microfotografías, realizadas con

microscopio electrónico de barrido de una sección de la pastilla de BAS, muestra de ensayo 5, obtenida en este ejemplo.

5 La Figura 12 es un difractograma obtenido durante el análisis por DRX de una de las pastillas de BAS, muestra de ensayo 5, obtenida en este ejemplo.

10 La Tabla 7 que sigue a continuación proporciona los resultados de un análisis cuantitativo, corregido teniendo en cuenta las fases amorfas, realizado sobre la muestra de ensayo 5, preparada en este ejemplo, y la muestra de ensayo 4, preparada en el ejemplo 4, las cantidades indicadas en esta Tabla son en porcentajes de masa.

Tabla 7: Análisis cuantitativo de la muestra de ensayo 5 y de la muestra de ensayo 4; teniendo en cuenta fases amorfas.

Muestra de Ensayo	Hexacelsiana	Alúmina	Ba <sub>0,79</sub> Al <sub>10,9</sub> O <sub>17,14</sub>
4	80	18	2
5	83	12	3

15 Una punta EBSD en los agrupamientos oscurecidos de la muestra de ensayo 4 muestra que están constituidos por alúmina. Sin embargo en DRX está alúmina no se detecta (Figura 11). Por lo tanto es posible concluir que esta alúmina es amorfa. Los análisis cuantitativos que se presentan en la tabla 6 no presentan más que las tasas en las fases cristalizadas.

20 En el presente documento al análisis de imágenes sirve para determinar la cantidad de granos sombreados de alúmina y por lo tanto la tasa de fase amorfa. El análisis de imágenes permitió determinar que la tasa de alúmina en la muestra de ensayo 4 y en la muestra de ensayo 5 es respectivamente de un 18 % y un 14 % en volumen. Los valores indicados en masa se anotaron en la tabla 7, es decir, respectivamente un 18 y un 12 %.

25 Es posible verificar que la elaboración de muestras de ensayo de acuerdo con la invención conduce a una composición química mayoritaria de más de un 80 % de BAS de estructura hexagonal. El 20 % restante está constituido mayoritariamente por alúmina amorfa. Esta elaboración del BAS se realiza en una sola etapa por SPS a partir de hidróxido de aluminio. El uso de un medio básico durante la mezcla de los polvos permite obtener una microestructura más homogénea de la muestra de ensayo.

30 Los ejemplos que se han proporcionado anteriormente muestran claramente que es posible preparar BAS con un método que comprende una sola etapa de tratamiento térmico. Para esto, se ha mostrado que es necesario usar hidróxido de aluminio y una sinterización por SPS.

35 En efecto, usando clásicamente una mezcla de polvos que contienen alúmina y una sinterización clásica en un horno tubular, se obtiene un material muy heterogéneo constituido solamente por una mitad de BAS.

Si se usa una mezcla de polvos que contiene alúmina con una sinterización por SPS, esto conduce a la fusión del material.

40 Por último si se usa una mezcla de polvos que contiene hidróxido de aluminio con una sinterización clásica en un horno tubular, esto también conduce a una muestra de ensayo muy heterogénea.

45 La fase del BAS obtenida de acuerdo con la invención es hexagonal y para el experto en la materia es posible efectuar un tratamiento térmico clásico para transformar la fase hexagonal en fase monoclinica.

## REFERENCIAS

- [1] S. Boskovic, D. Kosanovic, Dj. Bahloul-Hourlier, P. Thomas, S.J. Kiss « *Formation of celsian from mechanically activated BaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mixtures* », Journal of Alloys and Compounds 290 (1999) 230-230.
- 50 [2] J.A Zaykoski, I.G. Talmy « *Gallium and germanium substitutions in Celsian* », Ceram. Eng. Sci. Proc. 15 (9-10) 1994, 779-786.
- [3] S.S Amritphale, Avneesh Anshul, Navin Chandra, N. Ramakrishnan « *Development of celsian ceramics from fly ash useful for X-ray radiation-shielding applications* », Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 4639-4647.
- 55 [4] A. Allemand, R. Billard, Y. Le Petitcorps « *Matériau composite à matrice en aluminosilicate, notamment en aluminosilicate de baryum « BAS » renforcée par des renforts en oxyde de métal, et son procédé de fabrication* », documentos FR-A1-2998295 y [4A] WO-A1-2014/079837.
- [5] C.H. Drummond, N.P. Bansal, « *Crystallization behaviour and properties of BaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2SiO<sub>2</sub> glass matrices* », Ceramic Engineering and Science Proceedings Vol. 11, artículo 7-8, pt 1, julio de 1990.
- 60 [6] G.N. Shabanova, V.V. Taranenkova, A.N. Korogodskaya, y E.V. Khristich, « *Structure of the BaO -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -*

*SiO<sub>2</sub> system (a review)* », Traducido a partir de *Steklo in Keramika*, N.º 2, pp. 12 -15, febrero, 2003.

- [7] Feng Ye, Limeng Liu, Jingxian Zhang, Qingchang Meng « *Synthesis of 30 wt %BAS/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite by Spark Plasma Sintering* », *Composites Science and Technology* 68, 1073-1079, 2008.
- 5 [8] A. Kremenovic, Ph. Colomban, B. Piriou, D. Massiot, P. Florian, « *Structural and spectroscopic characterization of the quenched Hexacelsian* », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64, 2253-2268, 2003.
- [9] Kuo-Tong Lee, Pranesh B. Aswath « *Enhanced production of celsian barium aluminosilicates by a three step firing process* », *Materials Chemistry and Physics* 71 (2001) 47-52.
- [10] Kuo-Tong Lee, Pranesh B. Aswath « *Synthesis of hexacelsian barium aluminosilicate by a solid state process* », *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (12) 2907-12, 2000.
- 10 [11] I.G Talmy, D.A Haught. « *Celsian-based (BaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) ceramics as candidates for radomes* », *Proceedings of the 14th conference on metal carbon and ceramic composites, NASA Conf. Publ. 3097 PartI; 1990. p. 239-50.*
- [12] D. Long-Gonzalez, J. Lopez-Cuevas « *Synthesis of monoclinic Celsian from CFA by using a one step solid state reaction process* » *Ceramics International* 36 (2010) 661-672.
- 15 [13] Nagamine Shogo, Kato Yasuyoshi, Konishi Kunihitko, Tejima Nobue « *Production of carrier for combustion catalyst* » documento JP-A-S62-71535 del 02/04/1987.

## REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un material a base de un aluminosilicato que comprende un 80 % en masa o más, de preferencia un 100 % en masa de un aluminosilicato elegido entre aluminosilicato de bario BAS, aluminosilicato de bario y de estroncio BSAS y aluminosilicato de estroncio SAS, estando dicho aluminosilicato constituido por aluminosilicato de estructura hexagonal, **caracterizado por que** comprende una sola etapa de sinterización en la que se realiza la sinterización de una mezcla de polvos de precursores de dicho aluminosilicato, que comprende un polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , mediante una técnica de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado SPS; por medio de lo cual se obtiene un material a base de un aluminosilicato, estando dicho aluminosilicato constituido por aluminosilicato de estructura hexagonal.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los polvos de precursores distintos al polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se eligen entre los polvos de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , de sílice  $\text{SiO}_2$  y de carbonato de estroncio.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el aluminosilicato es aluminosilicato de bario BAS, y la mezcla de polvos de precursores comprende, de preferencia consiste en, una mezcla de un polvo de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , de un polvo de sílice  $\text{SiO}_2$ , y de un polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , de preferencia, la proporción molar del polvo de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , del polvo de sílice  $\text{SiO}_2$  y del polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en la mezcla de polvos de precursores es de 1 mol de  $\text{BaCO}_3$  por 2 moles de sílice  $\text{SiO}_2$  y 2 moles de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de polvos de precursores, por ejemplo la mezcla de polvo de carbonato de bario  $\text{BaCO}_3$ , de polvo de sílice  $\text{SiO}_2$  y de polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se prepara poniendo en suspensión los polvos en un disolvente, homogeneizando la suspensión y secando la suspensión.
5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente se elige entre los alcoholes, de preferencia entre los alcoholes alifáticos de 1 a 10 C, tales como etanol, agua y sus mezclas.
6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el disolvente es agua a un pH básico, de preferencia a un pH de 10 a 12, por ejemplo 11; de preferencia, el agua a un pH básico contiene una base, que de preferencia es amoníaco.
7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el disolvente es agua a un pH ácido, por ejemplo un pH de 4.
8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, durante la sinterización, se observa una primera etapa a una primera temperatura para eliminar el agua contenida en el hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , una segunda etapa opcional a una segunda temperatura para formar compuestos intermedios y una tercera etapa a una tercera temperatura para formar el aluminosilicato, tal como BAS.
9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que:
- la primera etapa se realiza a una temperatura de 900 °C a 1000 °C, por ejemplo de 900 °C, durante un periodo de tiempo de 1 a 5 minutos, por ejemplo de 1 minuto;
  - la segunda etapa se realiza a una temperatura de 1100 °C a 1200 °C, por ejemplo de 1100 °C, durante un periodo de tiempo de 0 a 20 minutos, de preferencia de 1 a 20 minutos, por ejemplo de 10 minutos;
  - la tercera etapa se realiza a una temperatura de 1200 °C a 1700 °C, por ejemplo de 1200 °C, durante un periodo de tiempo de 1 a 20 minutos, por ejemplo de 10 minutos.
10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material a base de un aluminosilicato es denso, homogéneo y no fisurado.
11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa en el transcurso de la cual el material a base de un aluminosilicato, constituido por aluminosilicato de estructura hexagonal, se trata térmicamente para transformar el aluminosilicato de estructura hexagonal en aluminosilicato de estructura ortorrómbica, o en aluminosilicato de estructura monoclinica.
12. Método de preparación de un material compuesto, constituido por una matriz de al menos un aluminosilicato, reforzado con refuerzos con al menos un óxido de metal o de metaloide cuyo coeficiente de dilatación es aproximado al del al menos un aluminosilicato, es decir, el coeficiente de dilatación del óxido de metal o de metaloide se diferencia del coeficiente de dilatación del aluminosilicato en no más de un 10 %, de preferencia en no más de un 5 %, de preferencia incluso en no más de un 1 %; método en el que se realizan las siguientes etapas sucesivas:
- a) se prepara un material a base de un aluminosilicato con el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y se prepara un polvo de dicho material a base de un aluminosilicato;

- b) se pone en contacto el polvo del material a base de un aluminosilicato, con refuerzos con al menos un óxido de metal o de metaloide cuyo coeficiente de dilatación es aproximado el del aluminosilicato;
- c) se realiza una sinterización del polvo del material a base de un aluminosilicato y de los refuerzos con al menos un óxido de metal o de metaloide con un método de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado;
- 5 d) se enfrían el polvo y los refuerzos sinterizados;
- e) se recupera el material compuesto.
13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el aluminosilicato es aluminosilicato de bario BAS.
- 10 14. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en el que el aluminosilicato, tal como BAS, está constituido por aluminosilicato tal como BAS de estructura hexagonal; de preferencia, los refuerzos son de alúmina.
- 15 15. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en el que el aluminosilicato, tal como BAS, está constituido por aluminosilicato tal como BAS de estructura monoclinica; de preferencia, los refuerzos son de sílice y/o de mullita.
- 20 16. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que los refuerzos con al menos un óxido de metal o de metaloide se presentan en una o varias forma(s) elegida(s) entre partículas tales como fibras largas y fibras cortas, también denominadas triquitas o whiskers, y tejidos de fibras.
- 25 17. Método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que durante la etapa b) se prepara una mezcla de polvo de un aluminosilicato, tal como polvo de aluminosilicato de bario, y de partículas de al menos un óxido de metal o de metaloide; o bien, durante la etapa b) se impregna un tejido de fibras con al menos un óxido de metal o de metaloide con una barbotina del polvo de al menos un aluminosilicato, tal como polvo de aluminosilicato de bario.

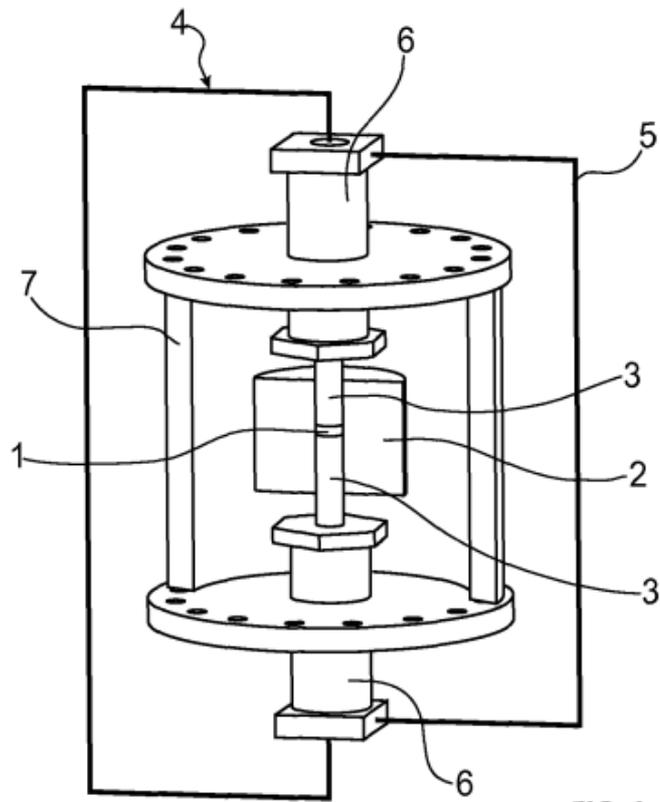


FIG. 1.

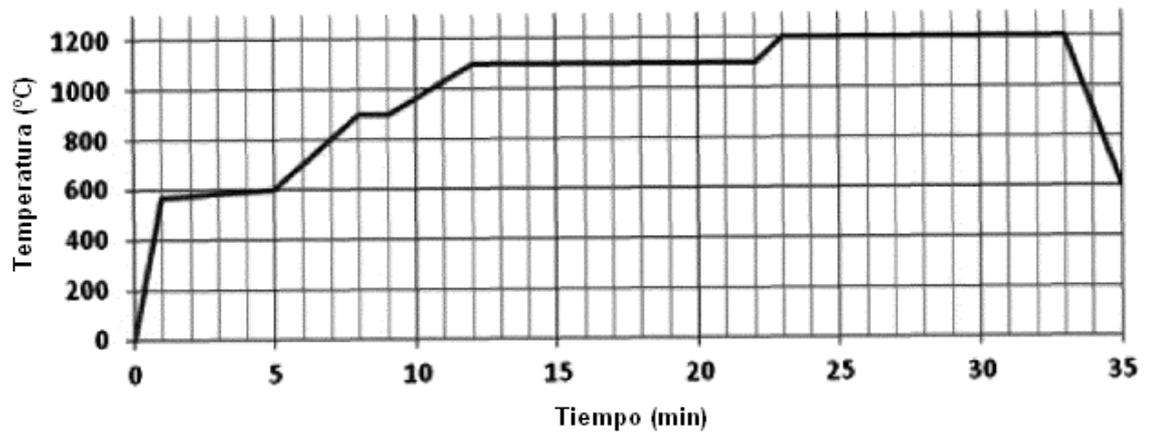


FIG. 2.

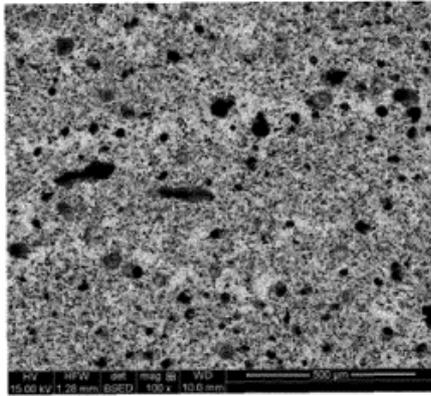


FIG. 3A

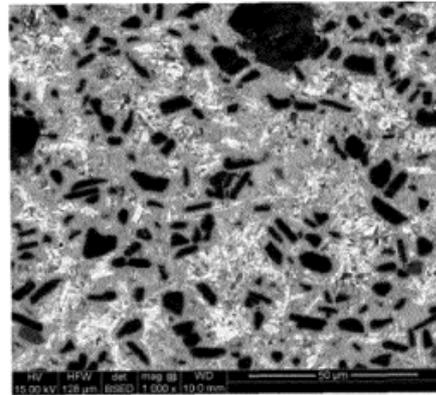


FIG. 3B

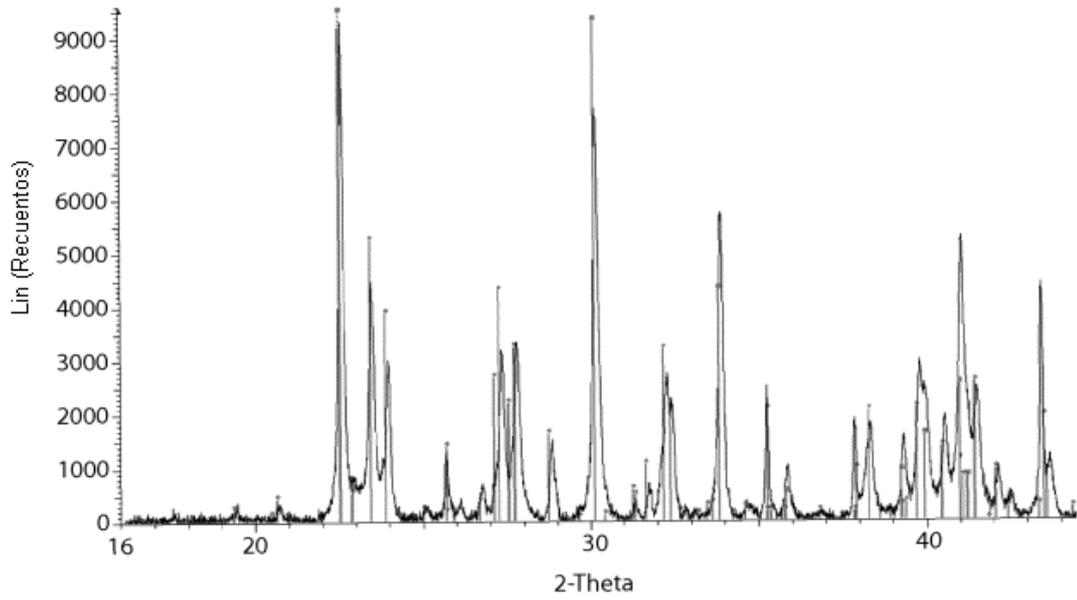


FIG. 4

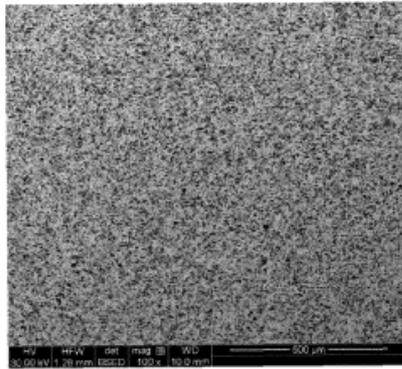


FIG. 5A

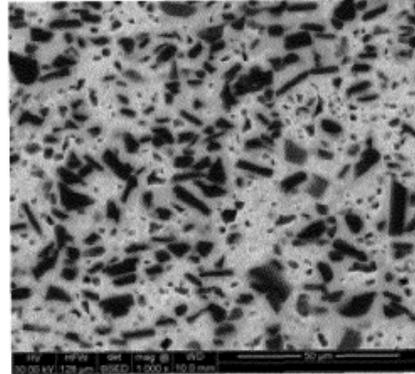


FIG. 5B

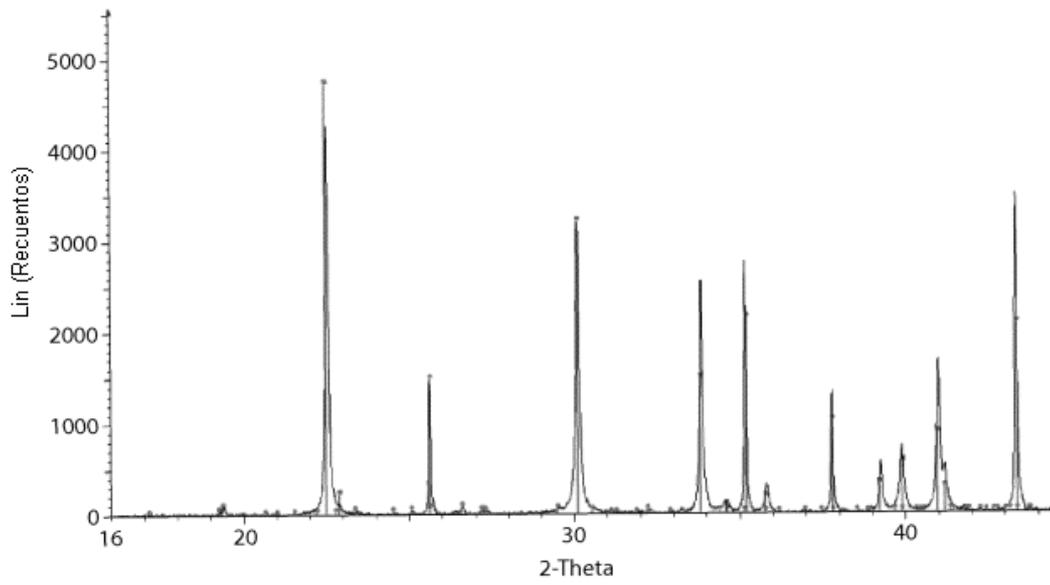


FIG. 6

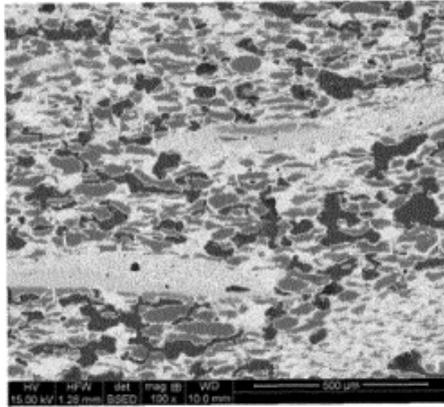


FIG. 7A

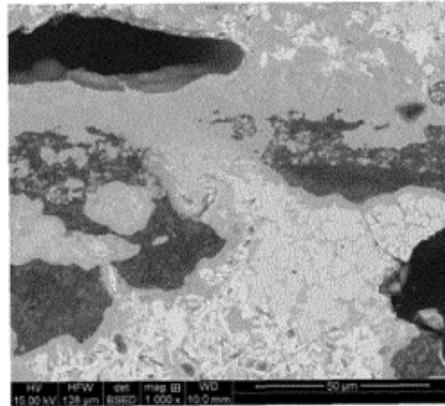


FIG. 7B

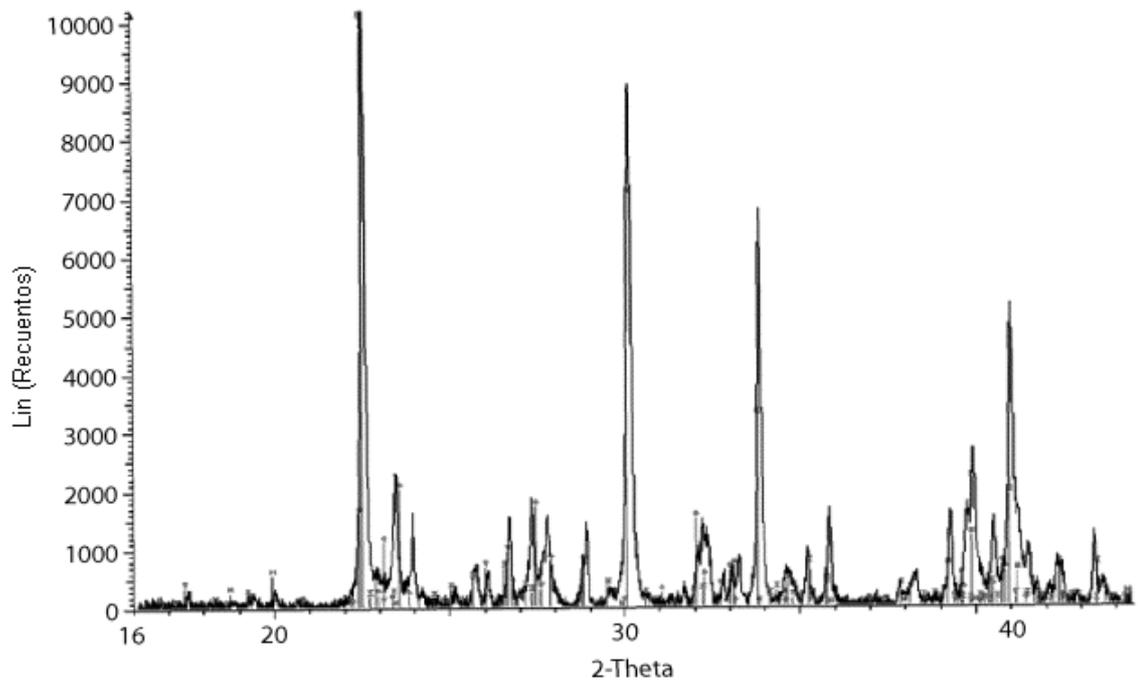


FIG. 8

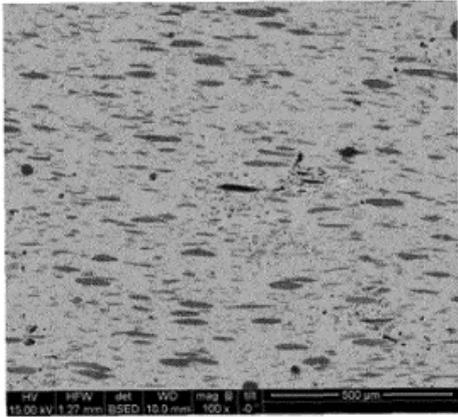


FIG. 9A

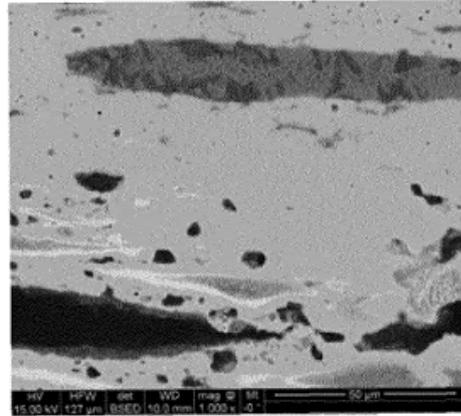


FIG. 9B

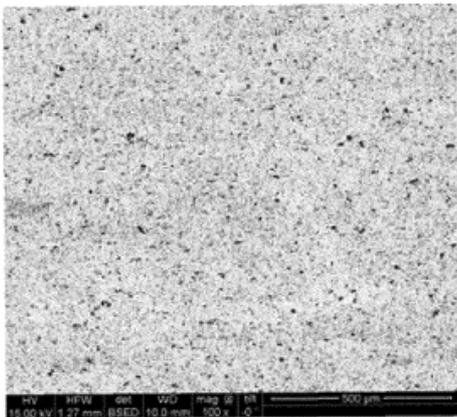


FIG. 10A

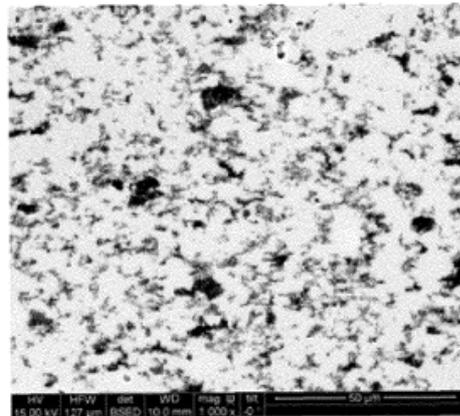


FIG. 10B

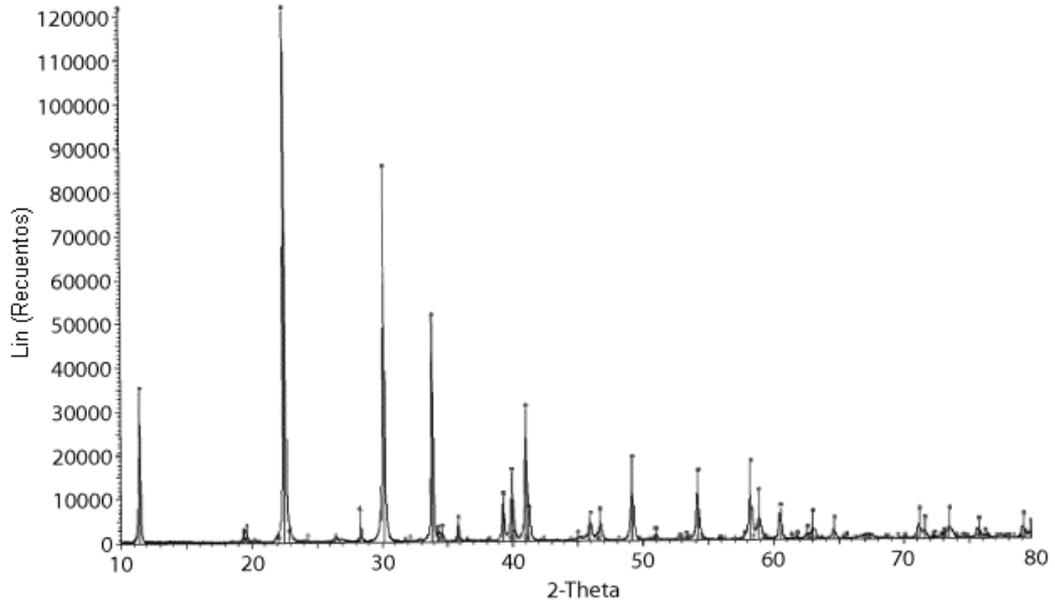


FIG. 11

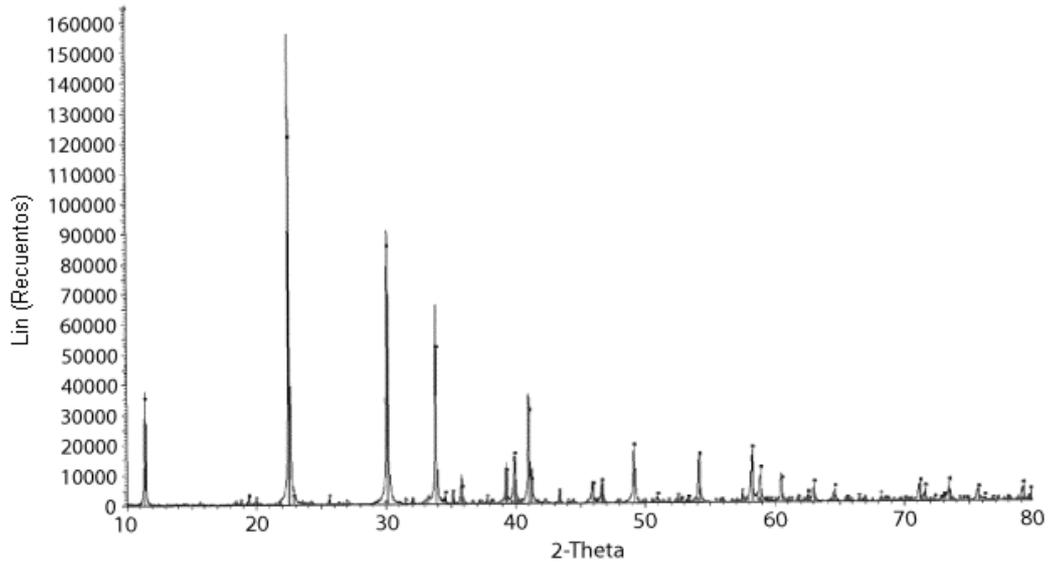


FIG. 12