

e. n. adaro

ESTUDIO TECNOLÓGICO PARA LA OBTENCIÓN
DE MATERIALES CERÁMICOS DE ALTA CALIDAD

P.N.A.M.P.M.

Octubre 1.984

140

empresa nacional adaro de
investigaciones mineras, s.a.
enadimsa

50168

TITULO	ESTUDIO TECNOLOGICO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES CERAMICOS DE ALTA CALIDAD
CLIENTE	P.N.A.M.P.M.
FECHA	Octubre 1.984

Referencia:

Departamento:

Yacimientos Igneos y Metamórficos
y Rocas Industriales.

Responsable ENADIMSA: José Manuel Fernández Alvarez

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
1.- INTRODUCCION	1
2.- TRABAJOS DESARROLLADOS EN ESPAÑA EN ESTE CAMPO. PO SIBILIDADES DE DESARROLLO TECNOLOGICO	7
3.- DEFINICION DE AREAS Y SUSTANCIAS A INVESTIGAR. CO- MERCIO EXTERIOR	11
4.- PROGRAMA DE TRABAJOS	15
4.1.- OBJETIVO Y METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION .	16
4.2.- PRIMERA FASE	16
4.2.1.- Reconocimiento de indicios y yaci- mientos, selección y toma de mues- tras	16
4.2.2.- Ensayos preliminares para obtención de preconcentrados	17
4.2.3.- Caracterización y análisis	17
4.2.4.- Realización del informe de resultados	17
4.3.- SEGUNDA FASE	18
4.3.1.- Toma de muestras industriales	18
4.3.2.- Obtención de concentrados	18
4.3.3.- Estudio de aplicaciones tecnológicas	18
4.3.4.- Realización del informe de resultados	19
4.4.- PRESUPUESTO	19
4.5.- EQUIPOS Y MEDIOS	20
4.6.- PLAZOS	20

1.- INTRODUCCION

La importancia de algunos metales tales como el cromo, manganeso, titanio, etc. en la fabricación de aleaciones metálicas ha hecho que se consideren sustancias prioritarias dentro del PNAMPM.

Este grupo de minerales se halla concentrado en un reducido número de países y de su importación dependen en gran medida las industrias de elaborados metálicos. Un posible corte en el suministro de estas sustancias produciría consecuencias irreparables en la economía de los países occidentales, en general, y en la de España en particular.

Es clara, por tanto, la necesidad de buscar materiales alternativos más abundantes. En este campo los materiales cerámicos pueden desempeñar un importante papel, hasta tal punto que podrían variar la estrategia de suministro de materias primas en el mundo.

La cerámica avanzada ofrece una buena conjunción entre oportunidad y necesidad, es decir, abre la posibilidad de fabricar una amplia gama de nuevos y sofisticados productos; - también da una certera respuesta a la fundamental y profundamente sentida necesidad de transformar industrias básicas con altos costos de producción en industrias de alta tecnología y alto valor añadido, premisas fundamentales para su reconversión industrial.

En este sentido, en un amplio análisis realizado por

el J. of Japanese Trade and Industrie, en su número de mayo de 1983, se concluye que la cerámica avanzada será la industria estrella en los años noventa, con un brillante futuro.

Los materiales cerámicos aventajan claramente a los metálicos para la obtención de materiales de altas cualidades tecnológicas en una serie de áreas:

- El consumo energético para la fabricación de un producto cerámico, en general, es actualmente del orden del 50% del correspondiente al del acero.
- Más del 80% de los nuevos materiales cerámicos de alta tecnología están compuestos por alguno o algunos de los siguientes óxidos, que se enumeran a continuación por orden de importancia: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO y CaO . Todos ellos se encuentran en nuestro suelo en mayor o menor proporción, bien en forma de sillimanita, caolín, circón, ilmenita, etc.
- En la fabricación de productos de cerámica estructural de alta tecnología es más importante el procesamiento adecuado que la alta pureza de las materias empleadas.

Mediante un control científico del proceso y de la química-física del equilibrio a alta temperatura es posible actualmente diseñar materiales cerámicos avanzados con densidades próximas a las teóricas, alta tenacidad y módulo de rotura, de tal suerte que pueden alcanzar y superar a muchas aleaciones metálicas en cuya fabricación intervienen metales estratégicos; tal es el caso de las herramientas de corte y los troqueles de extrusión de metales.

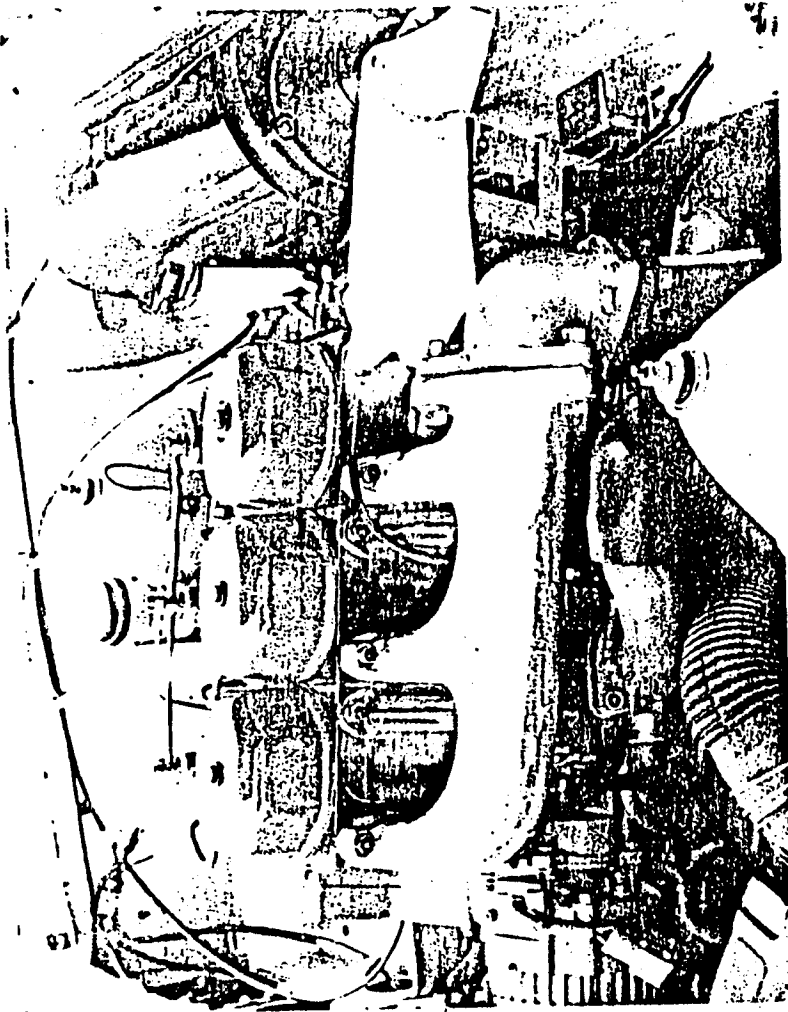
En el caso de las herramientas de corte, desde la in troducción de los materiales cerámicos tenaces, tipo Al_2O_3/ZrO_2 , circonia parcialmente estabilizada, etc, con menor índi ce de fricción, menor conductividad y mayor estabilidad térmicas, la velocidad de corte se ha multiplicado por 10. Por ejemplo, con herramientas de corte cerámicas un disco de frenado de un automóvil de turismo puede ser cortado y mecanizado en 10 segundos en una sola operación, frente a más de 1 mi nuto con herramientas de corte de aleaciones metálicas duras.

Estas mismas razones son válidas para el caso de tro queles de extrusión de metales.

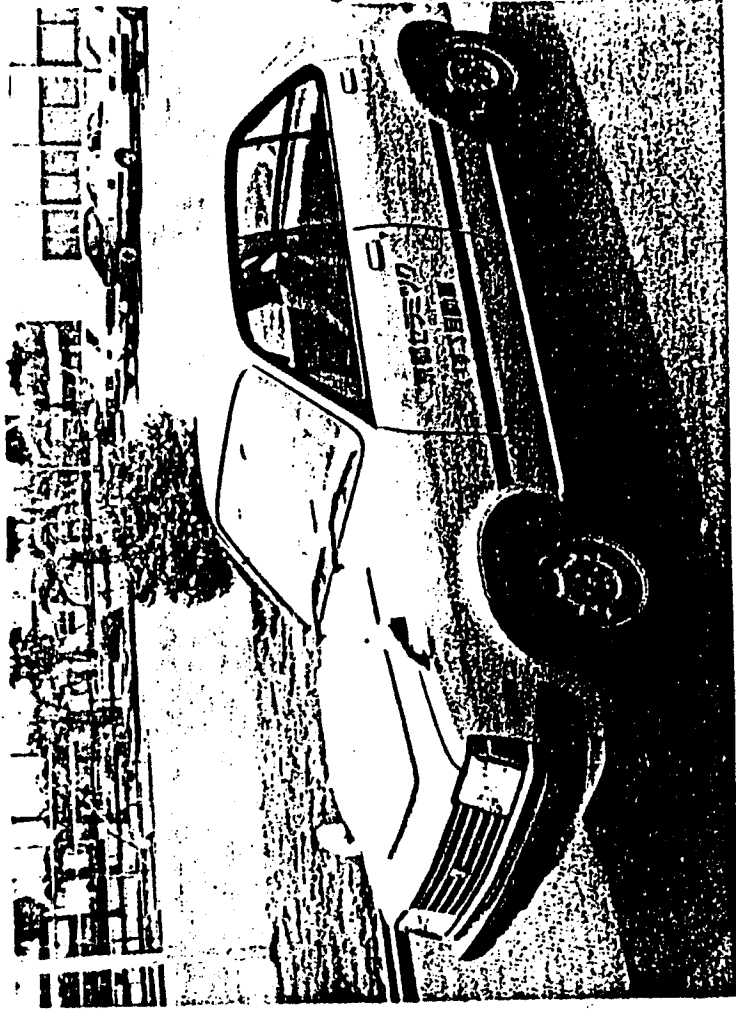
Dentro de la cerámica estructural un campo de gran in terés lo constituyen los materiales cerámicos tenaces como componentes de motores de combustión, tales como pistones, ci lindros, guías de válvulas, etc., campo al que hasta ahora no se había llegado dada la fragilidad y baja resistencia mecánica de los componentes cerámicos.

El extraordinario desarrollo que ha tenido lugar en los últimos 10 años en el sentido de incrementar la tenacidad y la resistencia mecánica de los materiales cerámicos ha posibi lilitado su incorporación a estas nuevas aplicaciones indus triales.

Para el caso de los motores diesel la utilización de componentes cerámicos supondría conseguir que el proceso fuera adiabático, evitar la refrigeración y por tanto conseguir un incremento en su eficiencia del orden del 50%. En la actualidad compañías japonesas (Kyocera-ver figura adjunta), Ford /Garret y GM/Detroit Diesel Allison, planean lanzar en 1985 un modelo al mercado con todos sus componentes cerámicos.



A close-up view of the engine with all-ceramic cylinders made by Kyocera.



An automobile with a ceramic engine made by Kyocera.

Las posibilidades de desarrollo futuro de estos materiales son prácticamente ilimitadas. En una encuesta realizada entre los jefes de división de las 100 más importantes empresas japonesas sobre las mayores innovaciones tecnológicas aparecidas en los últimos años, la cerámica avanzada ocupaba el 5º lugar tras: LSI, Biotecnología, Fibras Ópticas y Robots industriales.

Las previsiones de crecimiento de este tipo de materiales efectuadas por USA, Japón y en general el mundo occidental son espectaculares, destacando entre todas las de cerámica para ingeniería y refractarios avanzados (buzas, tubos de soplado, válvulas de corredera, etc.) en el mercado japonés - con crecimientos anuales superiores al 100%.

Otro nuevo mercado que se abre con un crecimiento superior al 100% anual y con un alto valor añadido es el de los soportes de catalizadores para el control de emisión de los automóviles tipo "honeycomb" o en forma de pelets. Actualmente son de alumina, pero se prevé que puedan ser de otros materiales tales como mullita, wollastonita, etc.

Sin embargo, el mercado más voluminoso y prometedor para los años 90 será el de los componentes de los motores de explosión. Según las previsiones efectuadas en Japón para los años 90 comenzará la etapa de fabricación de motores cerámicos con un volumen de negocio en el mercado japonés del orden de los 80.000 millones de dólares.

2.- TRABAJOS DESARROLLADOS EN ESPAÑA EN ESTE CAMPO.
POSIBILIDADES DE DESARROLLO TECNOLÓGICO.

En el campo de la obtención de materiales cerámicos de alta calidad, y dentro de España, destaca por su importancia la labor desarrollada por el Instituto de Cerámica y Vidrio, centro del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. En el mismo se viene desarrollando desde hace unos 8 años una línea de investigación básica sobre diagramas de equilibrio con los óxidos de mayor interés cerámico. Fruto de esa investigación han sido del orden de unas 14 tesis doctorales, más de 20 publicaciones sobre el tema, varios proyectos de investigación sobre procesamiento, microestructura y propiedades mecánicas de materiales cerámicos obtenidos a partir de materias primas naturales.

Toda esta labor ha hecho posible que en la actualidad y desde hace 3 años, se esté abordando en este Instituto el estudio de los materiales cerámicos de alta calidad en dos líneas fundamentales: mejoras en el procesamiento de materias primas (obtención de material premullítico, procelanas de alta resistencia mecánica, bauxita, etc.) y obtención de materiales cerámicos tenaces multifásicos mediante sinterización reactiva.

Este tipo de trabajos, desarrollados en parte con la colaboración de un centro de investigación de Bélgica, ha concluido en la obtención de una patente de fabricación de materiales cerámicos de alta calidad, registrada a nombre del C. S.I.C. y con exclusividad para su desarrollo en España. El Instituto de Cerámica y Vidrio aportó el trabajo de base, fun

damentalmente desarrollo del proceso en laboratorio, y el centro belga el procesamiento en planta piloto.

Otro intento de obtención de materiales cerámicos de este tipo se está llevando a cabo dentro de la División de Empresas Diversas del INI, en base a la constitución de una posible "joint venture", con tecnología japonesa o americana, para la fabricación de materiales cerámicos avanzados de "tecnología media".

Por último, dentro del Ministerio de Defensa se está analizando la posibilidad de participar en alguna medida en el desarrollo de este tipo de materiales, dada la enorme repercusión que puede tener su aplicación en el área de los motores. En este sentido, la Subdirección General de Tecnología e Investigación, Dirección General de Armamento y Material, - del citado Ministerio, ha dirigido el pasado mes de julio una carta a ENADIMSA en la que se hace referencia a la selección de los materiales cerámicos de alta calidad entre los temas incluidos dentro de un proyecto sobre áreas comunes de interés tecnológico, a desarrollar por el Ministerio de Educación y Ciencia (C.A.I.C.Y.T.), Ministerio de Industria y Energía - (C.D.T.I.) y Ministerio de Defensa (Dirección General de Armamento y Construcción).

Las posibilidades de desarrollo tecnológico de estos materiales dentro de nuestro país deben iniciarse, lógicamente, a partir de la patente desarrollada por el Instituto de Cerámica y Vidrio. Esta patente parte del circon y la alúmina como elementos principales, a diferencia de otros procesos desarrollados en diversos centros de investigación del mundo, que lo hacen de la circon y la alúmina. Los resultados alcanzados parecen comparables a los obtenidos con la circon, con

la ventaja de que el precio del circón es sensiblemente inferior al de aquel producto.

Actualmente se está abriendo en el citado Instituto una nueva vía de investigación en la que se trata de sustituir la alúmina por silicatos alumínicos con alto porcentaje en Al_2O_3 , del tipo andalucita-sillimanita-cianita. De obtenerse resultados positivos las ventajas económicas serían importantes, dado el elevado precio de la alúmina.

3.- DEFINICION DE AREAS Y SUSTANCIAS A —
INVESTIGAR. COMERCIO EXTERIOR

En función de los trabajos desarrollados por el Instituto de Cerámica y Vidrio se han seleccionado como sustancias de mayor interés para su aplicación en el campo de la cerámica de alta calidad el circón, sillimanita, andalucita y cianita.

Todas estas sustancias, independientemente de su posible aplicación para la obtención de cerámicas de alta calidad, tienen actualmente en nuestro país un campo clásico de empleo en las industrias cerámicas y de refractarios.

No existe producción de circón en España, habiéndose importado en 1981 la cantidad de 37.183 t, procedentes de Australia y Sudáfrica. Este mineral se utiliza en la industria cerámica, en especial esmaltes, y siderurgia.

En cuanto a los silicatos del grupo de la andalucita - la producción española de 1982 fue de 5.105 t, y la importación en 1983 de unas 2.900 t, por un valor de 78 MP; su destino ha sido la industria de refractarios.

La enorme repercusión del transporte en el precio de estos materiales (en especial el caso del circón), hace interesantísima una prospección de los mismos en el territorio nacional; si a las utilizaciones actuales se unen los posibles empleos en cerámicas de alta calidad la prospección resulta aún de mayor interés.

Dentro del estudio bibliográfico efectuado para localizar indicios de las sustancias citadas en España, se han consultado numerosas fuentes de información, entre las que pueden destacarse:

- Programa FOMAR, del IGME, áreas Galicia, Huelva y Almería.
- Estudios varios sobre las circonitas de Despeñaperros, efectuados por la Junta de Energía Nuclear, Adaro, A. Medina, A. Arribas, F. de Loza, Tesis doctorales, etc.
- Tesis doctorales varias, sobre contenidos en minerales pesados en aluviones, indicios de circonón, andalucita, sillimanita y cianita en España, etc.
- Análisis de las explotaciones de titanio llevadas a cabo en La Coruña, áreas de Carballo y Playa Balarés, donde se obtuvieron algunos concentrados de circonón.
- Mapas de Rocas Industriales de España, a escala 1:200.000, del IGME.
- Monografías de sustancias minerales. Circonio; Rocas Silicoaluminosas, del IGME.
- Estudio técnico y económico del titanio y del circonio para justificar su investigación minera partiendo de indicios, de FRASER ESPAÑOLA.
- Industrial Minerals, de Metal Bulletin. Toda la in

formación referente a circón y grupo de la andalucita.

- Visitas a plantas elaboradoras de circón en la región valenciana.
- Visitas a varias áreas con indicios de las sustancias consideradas.

Tras el análisis de esta documentación se dispone de un exhaustivo listado de indicios distribuidos por la geografía española, que indudablemente deben ser objeto de un reconocimiento detallado. No obstante, pueden ya establecerse unas zonas de preferencia de investigación, en base a los datos disponibles. Estas áreas serían, de mayor a menor interés, las siguientes:

- Circón:
- Playas del NW peninsular
 - Circonitas de Despeñaperros
 - Otros indicios (aluviones, playas, etc.)
- Grupo andalucita:
- Yacimientos NW (Boal, Ancares, Valle del Oro, Labacolla).
 - Otros indicios (Gálvez, Mirabel, etc.).

4.- PROGRAMA DE TRABAJOS

4.1.- OBJETIVO Y METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION

El objetivo que se pretende con la investigación propuesta es la definición del yacimiento/s de circón, sillimanita, andalucita y cianita, cuyos mineral/es sea utilizable para la fabricación de materiales cerámicos de alta calidad.

La realización de trabajos se ha programado en dos fases diferentes.

- En la primera se efectuará un reconocimiento y selección de los yacimientos e indicios de circón, andalucita, sillimanita y cianita, puestos de manifiesto - con el estudio bibliográfico efectuado, teniendo en cuenta las prioridades establecidas en el capítulo 3.

Seguirá una toma de muestras, preconcentración en laboratorio y caracterización y análisis.

- En la segunda, y una vez conocida la calidad de los distintos materiales, se hará una selección de los más interesantes, procediendo en esos yacimientos a una toma de muestras voluminosas que serán tratadas en laboratorio para conseguir un concentrado - sobre el que se efectuará un estudio de aplicaciones tecnológicas.

4.2.- PRIMERA FASE

4.2.1.- Reconocimiento de indicios y yacimientos, selección y toma de muestras.

En los yacimientos e indicios de circón, andalucita, -

sillimanita y cianita seleccionados (capítulo 3), y según el orden de prioridad establecido, se efectuará un reconocimiento en campo para comprobar su interés en cuanto a presencia del mineral o minerales y en cuanto a posibilidad de reservas, seguido de una toma de muestras representativas.

4.2.2.- Ensayos preliminares para obtención de preconcentrados.

Sobre las muestras obtenidas se efectuará un ensayo de preconcentración del mineral o minerales objeto de interés, a fin de conocer el rendimiento del yacimiento, por una parte, y poder disponer de una muestra en la que efectuar su caracterización y análisis. Debe obtenerse un total de muestra a estudiar del orden de 1 kg.

4.2.3.- Caracterización y análisis

Para este trabajo se cuenta con la colaboración del Instituto de Cerámica y Vidrio, centro con amplia experiencia en el campo de los materiales cerámicos, según se refleja en el capítulo 2.

Los estudios a realizar irán encaminados a conocer la naturaleza química y mineralógica de los materiales seleccionados: circón, sillimanita, andalucita y cianita. Para ello se efectuarán análisis químicos, estudios mineralógicos por R.X., ATD y TG, determinación de superficies específicas, etc.

4.2.4.- Realización del informe de resultados

Con los datos obtenidos hasta el momento se elaborará un informe de resultados, en el que además se recogerá un

programa detallado de las acciones a emprender en la segunda fase de la investigación, caso de que la primera fase sea positiva.

4.3.- SEGUNDA FASE

Los trabajos de la segunda fase se realizarán únicamente en el caso de que los de la primera fase tuviesen resultados positivos. Las labores a ejecutar son las siguientes:

4.3.1.- Toma de muestras industriales

En aquellos yacimientos con material de mejores características se procederá a una toma de muestras en volumen suficiente como para permitir su concentración en laboratorio.

4.3.2.- Obtención de concentrados

Las muestras obtenidas en los distintos yacimientos serán tratadas en laboratorio, con el fin de obtener un concentrado en el que se pueda efectuar un estudio de aplicaciones tecnológicas. El total de muestra a obtener es de unos 15 kg.

4.3.3.- Estudio de aplicaciones tecnológicas

Para este trabajo, al igual que para el análisis y caracterización de muestras, se cuenta con la colaboración del Instituto de Cerámica y Vidrio.

Los trabajos a realizar consistirán en el procesamiento y desarrollo de los distintos materiales seleccionados con vistas a sus posibles aplicaciones industriales.

En esta etapa se contemplará, asimismo, la incorporación de dichas materias primas convenientemente procesadas a la formulación de materiales cerámicos avanzados para usos de alta tecnología.

Igualmente se evaluarán las propiedades de estos materiales frente a aquellos obtenidos con materias primas comerciales.

4.3.4.- Realización del informe de resultados

Se confeccionará el correspondiente informe de resultados alcanzados, citando entre las conclusiones aquellas labores encaminadas a evaluar los yacimientos que hayan resultado interesantes al ejecutar los trabajos del proyecto.

4.4.- PRESUPUESTO

El presupuesto es el siguiente:

PRIMERA FASE

- Reconocimiento, selección de indicios y toma de muestras	19.100.000,-
- Ensayos preliminares para obtención de precentrados	4.800.000,-
- Caracterización y análisis	7.500.000,-
- Realización informe	1.727.708,-
- Asesoramiento técnico	1.500.000,-
- Dirección del proyecto	<u>2.467.767,-</u>
TOTAL	<u>37.095.475,-</u>

SEGUNDA FASE

- Toma de muestras industriales	5.950.000,-
- Obtención de concentrados	8.125.000,-
- Estudio de aplicaciones tecnológicas	8.600.000,-
- Realización informe	2.000.000,-
- Asesoramiento técnico	1.600.000,-
- Dirección del proyecto	<u>2.000.000,-</u>
TOTAL	<u>28.275.000,-</u>
TOTAL ABSOLUTO	<u>65.370.475,-</u>

Asciende el presente presupuesto a la cantidad de SESENTA Y CINCO MILLONES TRESCIENTAS SETENTA MIL CUATROCIENTAS SETENTA Y CINCO PESETAS.

4.5.- EQUIPOS Y MEDIOS

Se cuenta con los medios de la Empresa Nacional ADARO: personal técnico, laboratorios y planta de mineralurgia.

También con la experiencia del personal técnico del Instituto de Cerámica y Vidrio y con los medios e instalaciones de dicho centro.

4.6.- PLAZOS

La duración de los trabajos a desarrollar en este proyecto es de QUINCE MESES, desglosados en DIEZ MESES para la PRIMERA FASE y CINCO MESES para la SEGUNDA FASE, según se refleja en el diagrama adjunto.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PRIMERA FASE															
Reconocimiento y selección de indicios y toma de muestras.															
Obtención de preconcentrados.															
Caracterización y análisis.															
Realización informe.															
Asesoramiento.															
SEGUNDA FASE															
Toma de muestras industriales.															
Obtención de concentrados.															
Estudio de aplicaciones tecnológicas.															
Realización informe.															
Asesoramiento.															