

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 354 099**

21 Número de solicitud: 200930633

51 Int. Cl.:

C04B 35/19

(2006.01)

C04B 38/00

(2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **27.08.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2011**

Fecha de la concesión: **09.01.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **19.01.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
19.01.2012

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (Titular al 66,66%)
SERRANO 117
28006 MADRID, ES y
FUNDACION INSTITUTO TECNOLOGICO DE
MATERIALES DE ASTURIAS (ITMA) (Titular al
33,33%)**

72 Inventor/es:

**TORRECILLAS SAN MILLAN, RAMON;
GARCIA MORENO, OLGA y
FERNANDEZ VALDES, ADOLFO**

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE COMPUESTOS CERÁMICOS, Y MATERIAL
OBTENIBLE POR DICHO PROCEDIMIENTO.**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de compuestos
cerámicos, y material obtenible por dicho
procedimiento.

Partiendo como compuesto inicial de un componente
LAS de acuerdo a la composición
 $\text{Li}_{\text{sub},x}\text{Al}_{\text{sub},y}\text{Si}_{\text{sub},z}\text{O}_{\text{sub},w}$, donde x varía
entre 0,8 y 1,2, y varía entre 0,8 y 1,2, z varía entre
0,8 y 2 y w varía entre 4 y 6, a continuación se
efectúa una mezcla del componente LAS con
nanopartículas de SiC, obteniéndose una suspensión
estable y homogénea. A continuación se procede a
un secado de la suspensión resultante. Seguidamente
se efectúa un conformado del material obtenido y, por
último, se lleva a cabo una sinterización del material
obtenido en la etapa anterior. El material obtenido
presenta una densidad superior al 98% de la teórica y
es susceptible de ser empleado en la industria
aeroespacial, microelectrónica y óptica de precisión.

ES 2 354 099 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos, y material obtenible por dicho procedimiento.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención está relacionada con las cerámicas con coeficiente de expansión térmica muy próximo a cero, las cuales se pueden utilizar en la fabricación de componentes que requieran una alta estabilidad dimensional. Por tanto, la tecnología descrita en la invención se enmarca dentro del sector de nuevos materiales, mientras que su aplicación se encuentra dentro de los sectores de la microelectrónica, la óptica de precisión y el sector aeronáutico y aeroespacial.

El objeto de la invención trata de un procedimiento de obtención de compuestos cerámicos con coeficiente de expansión térmica (CTE) inferior a $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el intervalo $(-150^\circ\text{C}, +150^\circ\text{C})$, así como del material obtenible mediante dicho procedimiento.

Antecedentes de la invención

Los materiales con bajo coeficiente de expansión térmica (CTE) tienen un amplio rango de aplicaciones en muy distintos campos. Este tipo de materiales son requeridos en muchos tipos de aparatos de precisión y de equipos de instrumentación en sistemas de alta tecnología, en la industria de la microelectrónica y la óptica de precisión. En resumen, en todas aquellas aplicaciones en las que tenga que asegurarse la estabilidad dimensional de algún elemento de precisión con los cambios de temperatura será necesario disminuir el CTE de los materiales que conformen esos elementos. El problema del desajuste en la expansión térmica en elementos fabricados con distintos materiales puede también solventarse mediante el diseño de composites con un CTE requerido (y homogéneo). El diseño de estos materiales con CTE "a medida" se puede abordar mediante la combinación de componentes con expansión positiva y negativa. Este diseño a medida del CTE de los composites se puede llevar a cabo para diferentes temperaturas, de tal manera que el campo de aplicación final de los componentes con CTE nulo dependerá de que también se consigan el resto de características que la funcionalidad concreta para esa aplicación requiera. La familia de cerámicas y vitrocerámicas de aluminosilicatos de litio (LAS) es frecuentemente usada con este propósito en muchos campos de aplicación, desde las vitrocerámicas para cocinas hasta espejos para satélites. Algunas fases minerales de esta familia poseen CTE negativo lo que permite su uso en composites con CTE controlado y a medida. Frecuentemente, los materiales con CTE negativo tienen una resistencia a la fractura baja ya que su negatividad es debida a una fuerte anisotropía entre las diferentes orientaciones cristalográficas, en las que en una de ellas se suele encontrar el comportamiento negativo y en las otras dos positivo. Esta anisotropía suele causar microfisuras que dan como resultado valores bajos en las propiedades mecánicas de estos materiales. De todas maneras, la utilidad de estas propiedades de expansión para la fabricación de composites con CTE nulo tiene un amplio rango de potencial en aplicaciones en ingeniería, fotónica, electrónica y aplicaciones estructurales concretas (Roy, R. *et al.*, Annual Review of Materials Science, 1989, 19, 59-81). La fase con expansión negativa en el sistema LAS es la β -eucryptita (LiAlSiO_4), debido a la gran expansión negativa en la dirección de uno de sus ejes cristalográficos. Las fases espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) y petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) tienen CTE próximos a cero. El método tradicional de fabricación de materiales con composición LAS es el procesamiento de vidrios para producir vitrocerámicas. Este método implica el conformado de vidrio para después aplicar un tratamiento térmico a temperaturas inferiores para la consecuente precipitación de fases LAS cristalinas y así controlar su CTE. En ocasiones este proceso produce materiales heterogéneos y, desde luego, al tratarse de un vidrio, sus propiedades mecánicas (rigidez y resistencia) no son suficientemente altas para muchas aplicaciones industriales, comparadas con otras cerámicas. Este es el caso de Zerodur® (comercializado por Schott) ampliamente utilizado en multitud de aplicaciones pero con valores de resistencia a la fractura demasiado bajos. Es necesaria pues una alternativa a las vitrocerámicas si se requieren mejores propiedades mecánicas. Existen otros materiales cerámicos con CTE próximo a cero como la cordierita tal y como se describe en US4403017 o el Invar®. Una alternativa en la preparación de materiales con bajo CTE consiste en la adición de una segunda fase con coeficiente de expansión térmica positivo a una matriz cerámica de composición LAS cuyo CTE es negativo, como en los casos US6953538, JP2007076949 o JP2002220277. Esta última opción es muy interesante ya que se puede ajustar tanto el valor del CTE como el resto de propiedades mediante la adición de las proporciones adecuadas de segundas fases en la matriz. Por otro lado, y teniendo en cuenta que las propiedades finales del material son consecuencia de la combinación de dos o más componentes, el principal problema de estos composites radica en conseguir que el valor del CTE se mantenga próximo a cero para un amplio intervalo de temperaturas. Así, en los casos citados anteriormente, los intervalos de temperatura en los cuales se consigue alta estabilidad dimensional son de unos $30\text{-}50^\circ\text{C}$. Además, resulta difícil obtener materiales densos con un método de fabricación sencillo y que permita crear formas complejas.

El solicitante describe en la patente con número de solicitud P200803530 un método de síntesis de aluminosilicatos de litio a partir de caolín, carbonato de litio y precursores de sílice y alúmina en disolución mediante el cual pueden obtenerse cerámicas LAS con un CTE controlado y a la carta eligiendo diferentes composiciones dentro del diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-SiO}_2$. El método propuesto es sencillo, económico y permite obtener cerámicas con una densidad y propiedades mecánicas mejoradas. Los polvos de LAS obtenidos mediante ese procedimiento con un CTE negativo pueden aplicarse en la presente invención para la obtención de mezclas con CTE nulo.

Descripción de la invención

La presente invención resuelve el problema de conseguir, mediante un procedimiento sencillo, materiales de elevada estabilidad dimensional en un intervalo de temperatura que abarca desde condiciones criogénicas hasta temperaturas por encima de la temperatura ambiente (-150°C a 150°C). Este amplio intervalo de temperaturas en las cuales el CTE (coeficiente de expansión térmica) permanece inferior a $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ multiplica las aplicaciones en las que puede ser utilizado el material, desde la fabricación de vitrocerámicas, como ejemplo de tecnología de uso general cotidiano, hasta espejos para satélites, por poner un ejemplo de tecnología más especializada y no tan cercana del público en general.

La alternativa que se presenta en esta invención es la obtención de materiales cerámicos con bajo coeficiente de expansión térmica en un amplio rango de temperatura, lo que los hace adaptables a multitud de aplicaciones.

La preparación se lleva a cabo mediante un proceso de fabricación sencilla de polvo nanocompuesto, el cual se conforma y sinteriza en estado sólido mediante diferentes técnicas, evitando la formación de vidrios y, en consecuencia, consiguiendo unas propiedades mecánicas mejoradas. Se ha seleccionado una matriz de β -eucryptita y una segunda fase de carburo de silicio nanométrico (n-SiC) en forma de nanopartículas, con el objetivo de obtener un material final con buenas prestaciones mecánicas, eléctricas y térmicas.

La presente invención se basa en un nuevo procedimiento para la obtención de materiales cerámicos compuestos basados en aluminosilicatos de litio (LAS) y carburo de silicio nanométrico (n-SiC). La composición final del material se puede ajustar en función del contenido en β -eucryptita del componente LAS utilizado, lo que determina la cantidad necesaria de segunda fase (nanopartículas de SiC) para obtener un material final con CTE entre -1×10^{-6} y $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Así, el valor del CTE del aluminosilicato de litio (LAS) depende de su composición, y en la medida que éste sea más o menos negativo, determinará el contenido en nanopartículas de carburo de silicio (n-SiC) necesario para obtener un material final con coeficiente de expansión térmica nulo.

El procedimiento novedoso de la invención permite la elaboración de materiales de muy bajo CTE mediante métodos de sinterización sin presión en un horno convencional, obteniendo materiales de alta densidad relativa, lo que influirá sobre su módulo de elasticidad, propiedades mecánicas y capacidad para su pulido.

La invención destaca asimismo porque proporciona una gran versatilidad en el tamaño y la forma de las piezas obtenidas debido al método de sinterización: por un lado, se abarcan formas distintas de los discos normalmente obtenidas en los métodos por presión y, por el otro, los tamaños pueden ser mayores de los obtenidos por dichos métodos hasta la fecha.

Las condiciones de procesamiento del material compuesto influyen de manera decisiva en características críticas del material conformado, como serían su densidad o distribución de la porosidad, y que determinarán en gran medida la posibilidad de obtener un material denso mediante sinterización en estado sólido. Durante el procesamiento del polvo nanocompuesto es necesario conseguir una mezcla homogénea de los distintos componentes evitando la formación de aglomerados, lo que resulta especialmente importante en el caso de los polvos nanométricos.

Por lo tanto, un aspecto de la presente invención es el procedimiento para obtener un material compuesto perteneciente al sistema LAS/SiC cuyo CTE es inferior a $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el intervalo de temperatura entre -150°C y 150°C. La optimización de los parámetros de procesamiento como por ejemplo el tipo y tiempo de molienda, la velocidad de agitación o el método de secado, y las condiciones de sinterización; velocidad de calentamiento, temperatura final o tiempo de estancia, permiten obtener un material con una densidad superior al 90% de la densidad teórica y una resistencia a la fractura y módulo de Young superiores a 130 MPa y 135 GPa respectivamente. El ajuste de las condiciones de procesamiento del material compuesto permite mejorar su microestructura, consiguiendo una drástica reducción en su porosidad.

Un aspecto preferente de la presente invención, como se ha comentado anteriormente, es la posibilidad de densificar el material mediante sinterización en horno convencional sin aplicar presión, lo que permite obtener piezas de dimensiones y formas de otra manera inalcanzables.

Un aspecto de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a. el material de partida es un componente LAS de acuerdo a la composición $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Si}_z\text{O}_w$, donde x varía entre 0,8 y 1,2, y varía entre 0,8 y 1,2, z varía entre 0,8 y 2 y w varía entre 4 y 6,
- b. mezcla del componente LAS definido en a) con nanopartículas de SiC, obteniéndose una suspensión estable y homogénea,
- c. secado de la suspensión resultante,
- d. conformado del material obtenido en c),
- e. sinterización del material obtenido en d)

Un aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos compuestos en el que el componente LAS es β -eucryptita solución sólida.

5 Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que la mezcla del polvo de LAS y las nanopartículas de SiC de la etapa b) se realiza en molino de atrición operando preferentemente a 100-400 r.p.m.

10 Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que el contenido en β -eucryptita de la mezcla resultante es inferior al 75% en volumen.

Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que el secado de la etapa c) de la suspensión resultante de mezclar los dos componentes se hace mediante atomización, obteniendo un granulado nanocompuesto.

15 Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que el conformado del material de la etapa d) se realiza mediante prensado isostático en frío a presiones entre 100 y 400 MPa.

20 Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que la etapa d) de conformado se realiza mediante vertido por colado de la suspensión obtenida en b).

25 Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que la sinterización de la etapa e) del material conformado se realiza en un horno convencional, en atmósfera inerte (preferentemente en atmósfera de argón), a una temperatura comprendida entre 1100 y 1600°C y una duración superior a 10 minutos.

30 Una realización particular de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que la sinterización de la etapa e) del material conformado se realiza en un horno convencional, en atmósfera de argón a 1390°C.

Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que en la sinterización se utiliza una rampa de calentamiento de entre 2 y 10°C/min, manteniendo la temperatura final durante un periodo comprendido entre 0,5 y 10 horas, y un enfriamiento posterior preferentemente hasta 900°C mediante una rampa de entre 2 y 10°C/min.

35 Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que las etapas d) y e) comprenden una etapa de prensado en caliente.

40 La técnica de prensado en caliente (en inglés Hot-Press) se basa en la aplicación simultánea de presión y alta temperatura para acelerar la velocidad de densificación. En esta técnica, el calentamiento tiene lugar mediante el empleo de resistencias de grafito.

45 Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que la etapa de prensado en caliente se realiza a una temperatura comprendida entre 900 y 1400°C, preferentemente 1150°C.

50 Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que la etapa de prensado en caliente se realiza aplicando una presión uniaxial en molde de grafito entre 5 y 150 MPa, preferentemente 50 MPa.

Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que la etapa de prensado en caliente se realiza utilizando una rampa de calentamiento de entre 2 y 50°C/min, preferentemente 5°C/min, manteniendo la temperatura final durante un periodo comprendido entre 30 minutos y 10 horas.

55 Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que la sinterización es una Sinterización por Descarga de Plasma (SPS).

60 La técnica de Sinterizado por Descarga de Plasma (en inglés Spark Plasma Sintering - SPS) también se basa en la aplicación simultánea de presión y alta temperatura. A diferencia del prensado en caliente, en esta técnica el calentamiento tiene lugar mediante la aplicación de descargas eléctricas a través de los moldes de grafito y también de la muestra, permitiendo trabajar con velocidades de calentamiento del orden de cientos de grados por minuto.

65 Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que la etapa de Sinterización por Descarga de Plasma (SPS) se realiza a una temperatura comprendida entre 700 y 1400°C, preferentemente 1150°C.

Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que la etapa de Sinterización por Descarga de Plasma (SPS) se realiza aplicando una presión uniaxial en molde de grafito entre 5 y 100 MPa, preferentemente 40 MPa.

5 Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos en el que la etapa de Sinterización por Descarga de Plasma (SPS) se realiza utilizando una rampa de calentamiento de entre 2 y 300°C/min, preferentemente 5°C/min, manteniendo la temperatura final durante un periodo comprendido entre 1 y 30 minutos.

10 El material obtenido en la presente invención posee una densidad final superior al 98% de la densidad teórica y su coeficiente de dilatación térmica está entre -1×10^{-6} y $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el intervalo de temperatura de -150 a 150°C.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material cerámico preparado mediante cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente en la fabricación componentes que requieran una alta estabilidad dimensional, como es el caso de la estructura de espejos en telescopios astronómicos y telescopios de rayos X en satélites, elementos ópticos en sondas de cometas, satélites meteorológicos y microlitografías, espejos y monturas en giroscopios de anillo láser, indicadores de distancia en láser de resonancia, barras de medida y estándares en tecnologías de medidas de alta precisión, etc.

20 Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, en el que se muestra la composición utilizada en los ejemplos de realización.

30 Figura 2.- Influencia de las condiciones de procesamiento en la microestructura final de los materiales LAS/SiC.

Figura 3.- Coeficientes de expansión térmica (curvas α) correspondientes a los materiales LAS/SiC obtenidos mediante sinterización en horno convencional en atmósfera de argón, Hot-Press y SPS.

35 Realización preferente de la invención

Material compuesto LAS/SiC con CTE inferior $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el intervalo (-150, 150)°C.

Ejemplo 1

40 Las materias primas de partida son:

- Polvo de LAS con la composición LiAlSiO_4 (composición A en la Figura 1) con tamaño medio de partícula de $1 \mu\text{m}$ y densidad $2,39 \text{ g/cm}^3$.
- 45 • Polvo de SiC de la casa Hubei con tamaño medio de partícula inferior a 100 nm y densidad $3,20 \text{ g/cm}^3$.
- Etanol anhidro (99,97% de pureza)

Se emplearon 700 g de LAS que fueron puestos en dispersión en 1400 g de etanol. A continuación se mezcla con una suspensión de 300 g de n-SiC en 1000 g de etanol. El conjunto se homogeniza mediante agitación mecánica durante 60 minutos y posteriormente se muele en molino de atrición operando a 300 r.p.m durante 60 minutos más. La suspensión así preparada se seca mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto al tiempo que se recupera el etanol del proceso. La etapa de molienda permite preparar un polvo homogéneo y de tamaño nanométrico que mejora la densificación del material final. En la Figura 2 se comparan las microestructuras de dos materiales de la misma composición y sinterizados con el mismo ciclo térmico, que tan sólo se diferencian en que en el caso 2 se sometió al material al proceso de molienda. Los tamaños de grano del LAS (color gris oscuro) y los aglomerados de SiC (color gris claro) se reducen considerablemente, al tiempo que se elimina prácticamente la totalidad de la porosidad (color negro).

60 El producto seco se sometió a un proceso de conformado mediante prensado isostático en frío a 200 MPa. Se obtiene un material conformado que se sinteriza en horno convencional en atmósfera de Argón a 1390°C, con una estancia de 120 minutos y rampa de calentamiento de 5°C/min.

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), módulo de Young (método de frecuencia de resonancia en un equipo Grindosonic), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos en un equipo INSTRON 8562), y coeficiente de dilatación térmica (dilatómetro marca NETSCH modelo DIL402C). Los valores correspondientes aparecen en la Tabla 1. La variación del coeficiente de expansión térmica con la temperatura se representa en la Figura 3.

Ejemplo 2

Las materias primas de partida son:

- 5 • Polvo de LAS con la composición LiAlSiO_4 (composición A en la Figura 1) con tamaño medio de partícula de $1\ \mu\text{m}$ y densidad $2,39\ \text{g/cm}^3$.
- Polvo de SiC de la casa Hubei con tamaño medio de partícula inferior a $100\ \text{nm}$ y densidad $3,20\ \text{g/cm}^3$.
- 10 • Etanol anhidro (99,97%)

Se emplearon 700 g de LAS que fueron puestos en dispersión en 1400 g. de etanol. A continuación se mezcla con una suspensión de 300 g. de n-SiC en 1000 g de etanol. El conjunto se homogeniza mediante agitación mecánica durante 60 minutos y posteriormente se muele en molino de atrición cargado con 9 Kg de bolas de molienda, operando a 300 r.p.m durante 60 minutos más.

La suspensión se seca mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto al tiempo que se recupera el etanol del proceso.

20 El producto seco así obtenido se sometió a un proceso de conformado y sinterización mediante Hot-Press. Para ello, se introducen 50 gramos del material en un molde de grafito de 50 mm de diámetro y se prensa uniaxialmente a 15 MPa. Seguidamente se lleva a cabo la sinterización aplicando una presión máxima de 50 MPa, con rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 1150°C y 60 minutos de estancia.

25 El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), módulo de Young (método de frecuencia de resonancia en un equipo Grindosonic), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos en un equipo INSTRON 8562), y coeficiente de dilatación térmica (dilatómetro marca NETSCH modelo DIL402C). Los valores correspondientes aparecen en la Tabla 1. La variación del coeficiente de expansión térmica con la temperatura se representa en la Figura 3.

Ejemplo 3

Las materias primas de partida son:

- 35 • Polvo de LAS con la composición LiAlSiO_4 (composición A en la Figura 1) con tamaño medio de partícula de $1\ \mu\text{m}$ y densidad $2,39\ \text{g/cm}^3$.
- Polvo de SiC de la casa Hubei con tamaño medio de partícula inferior a $100\ \text{nm}$ y densidad $3,20\ \text{g/cm}^3$.
- 40 • Etanol anhidro (99,97%)

Se emplearon 700 g. de LAS que fueron puestos en dispersión en 1400 g. de etanol. A continuación se mezcla con una suspensión de 300 g. de n-SiC en 1000 g. de etanol. El conjunto se homogeniza mediante agitación mecánica durante 60 minutos y posteriormente se muele en molino de atrición cargado con 9 Kg de bolas de molienda, operando a 300 r.p.m durante 60 minutos más.

La suspensión se seca mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto al tiempo que se recupera el etanol del proceso.

50 El producto seco así obtenido se sometió a un proceso de conformado y sinterización mediante Spark Plasma Sintering (SPS). Para ello, se introducen 30 gramos del material en un molde de grafito de 40 mm de diámetro y se prensa uniaxialmente a 5 MPa. Seguidamente se lleva a cabo la sinterización aplicando una presión máxima de 40 MPa, con rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 1150°C y 2 minutos de estancia.

55 El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), módulo de Young (método de frecuencia de resonancia en un equipo Grindosonic), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos en un equipo INSTRON 8562), y coeficiente de dilatación térmica (dilatómetro marca NETSCH modelo DIL402C). Los valores correspondientes aparecen en la Tabla 1. La variación del coeficiente de expansión térmica con la temperatura se representa en la Figura 3.

Ejemplo 4

Las materias primas de partida son:

- 65 • Polvo de LAS con la composición LiAlSiO_4 (composición A en la Figura 1) con tamaño medio de partícula de $1\ \mu\text{m}$ y densidad $2,39\ \text{g/cm}^3$.

- Polvo de SiC de la casa Hubei con tamaño medio de partícula inferior a 100 nm y densidad 3,20 g/cm³.
- Agua destilada

Se emplearon 700 g. de LAS que fueron puestos en dispersión en 1400 g. de agua. A continuación se mezcla con una suspensión de 300 g. de n-SiC en 1000 g de agua. El conjunto se homogeniza mediante agitación mecánica durante 60 minutos y posteriormente se muele en molino de atrición operando a 300 r.p.m durante 60 minutos más. A continuación, manteniendo la suspensión en agitación, se calienta para evaporar disolvente hasta conseguir una suspensión con un contenido en sólidos superior al 55% en peso. Se añade un 0.25% en peso de poliacrilato de amonio y 0.5% en peso de trietilenglicol. Tras mantener la agitación durante una hora se vierte por colada sobre un molde de alúmina poroso. Se obtiene un material conformado con la forma del molde que se sinteriza en horno convencional en atmósfera de Argón a 1390°C, con una estancia de 120 minutos y rampa de calentamiento de 5°C/min.

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), módulo de Young (método de frecuencia de resonancia en un equipo Grindosonic), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos en un equipo INSTRON 8562), y coeficiente de dilatación térmica (dilatómetro marca NETSCH modelo DIL402C). Los valores correspondientes aparecen en la Tabla 1. La variación del coeficiente de expansión térmica con la temperatura se representa en la Figura 3.

En la tabla 2 se muestran las abreviaturas de los compuestos del diagrama de fases SiO₂-Li₂O-Al₂O₃ de la Figura 1.

TABLA 1

Propiedad	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4
% Densidad teórica 100x(d _{aparente} /d _{real})	98.5	97	100	99.2
Módulo de Young (GPa)	130	150	135	136
Resistencia a la fractura (MPa)	115	120	113	125
CTE(x10 ⁻⁶ K ⁻¹) (-150, 150) °C	-0.28	-0.79	-0.18	0.12

TABLA 2

Abreviatura	Compuesto
Cr	Cristobalita
Tr	Tridimita
Mu	Mullita
B Sp ss	Espodumena solución sólida
B Eu ss	Eucryptita solución sólida
P	Petalita
R	Li ortodasa
S	Espodumena
E	Eucryptita

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos que comprende las siguientes etapas:

- a. partir como compuesto inicial de un componente LAS de acuerdo a la composición $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Si}_z\text{O}_w$, donde x varía entre 0,8 y 1,2, y varía entre 0,8 y 1,2, z varía entre 0,8 y 2 y w varía entre 4 y 6.
- b. mezcla del componente LAS obtenido en a) con nanopartículas de SiC obteniéndose una suspensión estable y homogénea,
- c. secado de la suspensión resultante,
- d. conformado del material obtenido en c),
- e. sinterización del material obtenido en d).

2. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque el componente LAS de partida es una solución sólida de β -eucryptita.

3. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque el contenido en β -eucryptita de la suspensión resultante en la etapa b) es inferior al 75% en volumen.

4. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque la mezcla de la etapa b) se realiza en molino de atrición operando a más de 100 r.p.m.

5. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque el secado de la etapa c) se hace mediante atomización obteniéndose un granulado nanocompuesto.

6. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque el conformado de la etapa d) se realiza mediante prensado isostático en frío a presiones entre 100 y 400 MPa.

7. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque la etapa d) se realizan mediante vertido por colado de la suspensión obtenida en b).

8. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque la sinterización de la etapa e) se realiza en atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 1100 y 1600°C.

9. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 8 **caracterizado** porque la etapa e) se realiza en atmósfera de argón.

10. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 8 **caracterizado** porque la duración de la etapa e) de sinterización es superior a 10 minutos.

11. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 8 **caracterizado** porque se utiliza una rampa de calentamiento de entre 2 y 10°C/min, manteniendo la temperatura final durante un periodo comprendido entre 30 minutos y 10 horas, y un enfriamiento posterior hasta 900°C, mediante una rampa de entre 2 y 10°C/min.

12. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque las etapas d) y e) comprenden una etapa de prensado en caliente.

13. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 11 **caracterizado** porque el prensado en caliente se realiza hasta una temperatura final comprendida entre 900 y 1400°C.

14. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 11 **caracterizado** porque en el prensado en caliente se aplica una presión uniaxial en molde de grafito entre 5 y 150 MPa.

15. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 11 **caracterizado** porque en el prensado en caliente se utiliza una rampa de calentamiento de entre 2 y 50°C/min, manteniendo la temperatura final durante un periodo comprendido entre 30 minutos y 10 horas.

16. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque la sinterización es una sinterización por descarga de plasma (SPS).

17. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 15 **caracterizado** porque el proceso de sinterización por descarga de plasma se realiza hasta una temperatura final comprendida entre 700 y 1400°C.

18. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 15 **caracterizado** porque en la sinterización por descarga de plasma se aplica una presión uniaxial en molde de grafito entre 5 y 100 MPa.

5 19. Procedimiento de obtención de compuestos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 16 **caracterizado** porque en la sinterización por descarga de plasma se utiliza una rampa de calentamiento de entre 2 y 300°C/min, preferentemente 5°C/min, manteniendo la temperatura final durante un periodo comprendido entre 1 y 30 minutos.

10 20. Material cerámico obtenible según el procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque presenta un coeficiente de expansión térmica comprendido entre $[-1 \times 10^{-6}$ y $+1 \times 10^{-6}] \text{ K}^{-1}$ en el intervalo de temperaturas de $[-150$ a $+150]^\circ\text{C}$, donde su densidad final es superior al 98% de la densidad teórica.

15 21. Uso del material cerámico descrito en la reivindicación 20 en la fabricación, manufactura y utilización en un proceso industrial de componentes, equipos, productos o bienes para la industria aeroespacial.

22. Uso del material cerámico descrito en la reivindicación 20 en la fabricación, manufactura y utilización en cualquier proceso industrial de componentes, equipos, productos o bienes para microelectrónica.

20 23. Uso del material cerámico descrito en la reivindicación 20 en la fabricación, manufactura y utilización en cualquier proceso industrial de componentes, equipos, productos o bienes para óptica de precisión.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

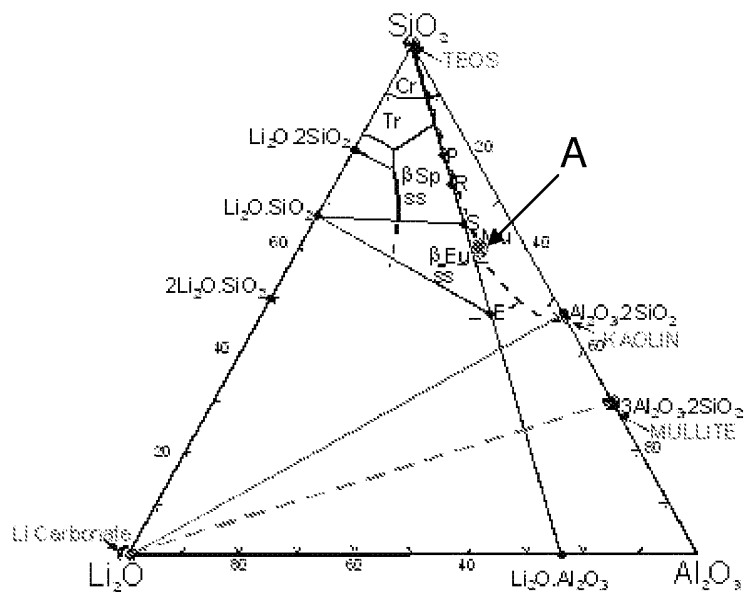


FIG. 1

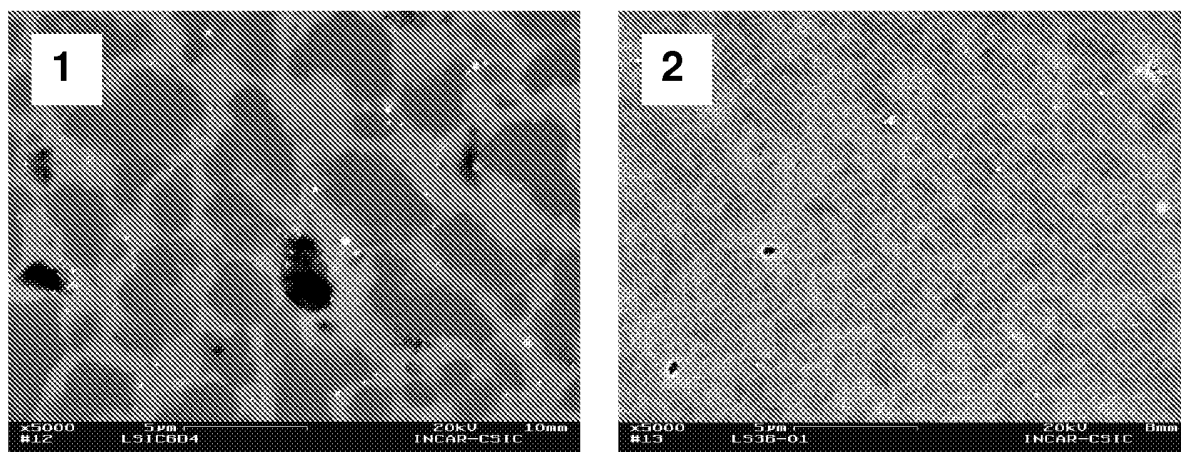


FIG. 2

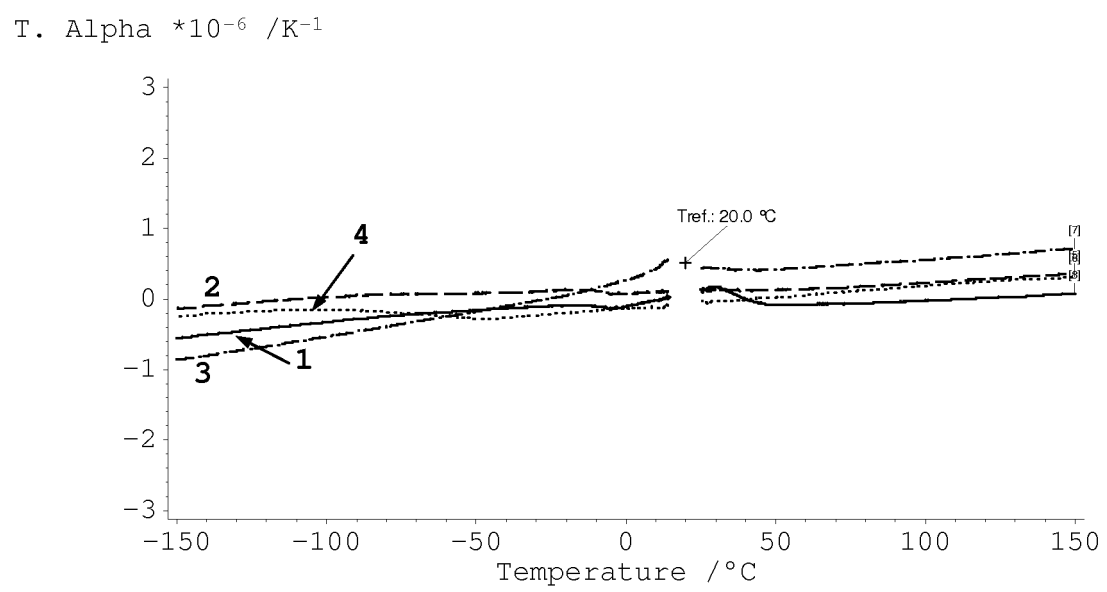


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930633

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.08.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B35/19** (01.01.2006)
C04B38/00 (01.01.2006)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 1298104 A1 (NIPPON STEEL CORP) 02.04.2003, párrafos [0014],[0015],[0022]-[0025],[0032]-[0035]; ejemplo comparativo 8; tabla 2.	1-11
A	EP 0081061 A1 (PERKIN ELMER CORP) 15.06.1983	1-23
A	US 2007246156 A1 (KOHLMANN HEIKO et al.) 25.10.2007	1-23
A	US 2007246156 A1 (KOHLMANN HEIKO et al.) 25.10.2007	20-23

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 17.01.2011	Examinador M. García Poza	Página 1/4
--	------------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.01.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-23	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 12-23	SI
	Reivindicaciones 1-11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 1298104 A1 (NIPPON STEEL CORP)	02.04.2003

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de compuestos cerámicos.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de compuestos cerámicos que comprende las siguientes etapas: partir como compuesto inicial de beta-eucryptita y mezclarlo con nanopartículas de SiC, siendo el contenido de beta-eucryptita del 70% en volumen, en un molino de bolas; conformado, mediante prensado isostático en frío, y sinterizado del material, a una temperatura de calcinación de entre 1250°C y 1400°C, en atmósfera de argón, a una concentración menor de 100 ppm.

La diferencia entre el procedimiento divulgado en D01 y el procedimiento de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 11 es la etapa de secado tras el mezclado de los compuestos. Sin embargo, esta etapa es necesaria ya que en el procedimiento reivindicado se utiliza agua para llevar a cabo la mezcla en el molino de atricción. El experto en la materia conoce las condiciones de utilización de los molinos y sabe que si utiliza un molino de atricción con agua debe después eliminar esta agua. Por tanto, no se puede apreciar actividad inventiva en el procedimiento de la invención recogido en dichas reivindicaciones (Art. 8.1 LP).

Con respecto al procedimiento de la invención recogido en las reivindicaciones 12 a 15 y 18, no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica un procedimiento de obtención de compuestos cerámicos que incluya tras la etapa de conformado una etapa de prensado en caliente. Por lo tanto, el procedimiento de la invención recogido en dichas reivindicaciones es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

En relación al procedimiento de la invención recogido en las reivindicaciones 16, 17 y 19, no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica un procedimiento de obtención de compuestos cerámicos en el que la etapa de sinterización se lleve a cabo por descarga de plasma. Por lo tanto, el procedimiento de la invención recogido en dichas reivindicaciones es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Por último, no se ha encontrado en el estado de la técnica un material cerámico que presente un coeficiente de expansión térmica entre $[-1 \times 10^{-6} \text{ y } 1 \times 10^{-6}] \text{ K}^{-1}$ en el intervalo de temperaturas de $[-150 \text{ a } 150]^\circ\text{C}$, siendo su densidad final superior al 98% de la teórica. Por lo tanto, el material de la invención recogido en la reivindicación 20, y sus usos, recogidos en las reivindicaciones 21 a 23 son nuevos y tienen actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).