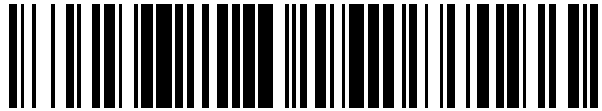


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 362 229**

21 Número de solicitud: 200931176

51 Int. Cl.:

C04B 35/19 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C01B 31/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **16.12.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2011**

Fecha de la concesión: **25.04.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **09.05.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
09.05.2012

73 Titular/es:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (CSIC)
C/ SERRANO, 117
28006 MADRID, ES**

72 Inventor/es:
**TORRECILLAS SAN MILLAN, RAMON;
GARCIA MORENO, OLGA;
BORRELL TOMAS, MARIA AMPARO y
FERNANDEZ VALDES, ADOLFO**

74 Agente/Representante:
Pons Ariño, Ángel

54 Título: **MATERIAL COMPUESTO ELECTROCONDUCTOR CON COEFICIENTE DE EXPANSIÓN
TÉRMICA CONTROLADO.**

57 Resumen:

Material compuesto electroconductor con coeficiente de expansión térmica controlado.

La presente invención se refiere a un material compuesto que comprende un componente cerámico, caracterizado por tener un coeficiente de expansión térmico negativo, y nanofilamentos de carbono, a su procedimiento de obtención y a sus usos como electroconductor en microelectrónica, óptica de precisión, aeronáutica y aeroespacial.

ES 2 362 229 B1

DESCRIPCIÓN

Material compuesto electroconductor con coeficiente de expansión térmica controlado.

5 La presente invención se refiere a un material compuesto que comprende un componente cerámico, caracterizado por tener un coeficiente de expansión térmica negativo, y nanofilamentos de carbono, a su procedimiento de obtención y a sus usos como electroconductor en microelectrónica, óptica de precisión, aeronáutica y aeroespacial.

Estado de la técnica anterior

10 Los materiales con bajo coeficiente de expansión térmica (CTE) tienen un amplio rango de aplicaciones en muy distintos campos. Este tipo de materiales se requieren 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, lo que hace 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) y aluminosilicatos de magnesio (cordierita) son frecuentemente usadas 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. Por lo tanto, la adición de fases cerámicas oxídicas/no oxídicas permite obtener materiales con propiedades mecánicas mejoradas. Estos materiales con CTE controlado son interesantes para aplicaciones en ingeniería, fotónica, electrónica y/o estructurales (Roy, R. *et al.*, Annual Review of Materials Science, 1989, 19, 59-81).

35 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 procesado 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 e incluso negativo 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 un componente cerámico cuyo CTE es negativo, como en los casos US6953538, JP2007076949 o JP2002220277, y la solicitud de la patente P200803530. 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 controlar el valor del CTE para un amplio intervalo de temperaturas. Así, en US6953538, JP2007076949 o JP2002220277, los intervalos de temperatura en los cuales se consigue alta estabilidad dimensional son de unos 30-50°C. En la solicitud de patente P200803530 se amplía el rango de temperatura para un valor de CTE próximo a cero.

60 En la patente P200803530 se emplean aluminosilicatos de magnesio (cordierita) y de litio. Se 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Li}_2\text{O:SiO}_2$.

Descripción de la invención

65 La presente invención proporciona un material compuesto que comprende una matriz cerámica y nanofilamentos de carbono, caracterizado dicho material por poseer excelentes propiedades mecánicas, electroconductoras y térmicas. También la presente invención proporciona un procedimiento de obtención del material, y sus usos como electroconductor en la fabricación de instrumentos de microelectrónica, óptica de precisión, aeronáutica y aeroespacial.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material que comprende:

- a. Un componente cerámico, y
- b. nanofilamentos de carbono,

donde dicho material posee un coeficiente de expansión térmico entre $-6 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ y $6,01 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$.

Este material es un material compuesto, y estos nanofilamentos de carbono actúan como electroconductores, además son el refuerzo en la matriz cerámica (con coeficiente de expansión térmico negativo) del material descrito en la presente invención. Lo que hace que este material sea electroconductor.

Por “material compuesto” se entiende en la presente invención por materiales formados por dos o más componentes distinguibles entre sí, poseen propiedades que se obtienen de las combinaciones de sus componentes, siendo superiores a la de los materiales que los forman por separado.

El componente cerámico, en la presente invención va a poder actuar como matriz del material compuesto, siendo por tanto una matriz cerámica.

Se entiende por “electroconductor” en la presente invención al material con la capacidad de permitir el paso de la corriente eléctrica o electrones a través de él.

Se entiende en la presente invención por “coeficiente de expansión térmica” (CTE) al parámetro que refleja la variación en el volumen que experimenta un material al calentarse.

El material en una realización preferida está caracterizado por contener además un compuesto cerámico oxídico o no oxídico en un porcentaje en volumen menor del 80%.

El componente cerámico preferiblemente se selecciona entre el sistema $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ o el sistema $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, siendo esta matriz más preferiblemente β -eucritita o cordierita.

El componente cerámico, con coeficiente de expansión térmico negativo, en una realización preferida tiene una proporción respecto al material final mayor al 10% en volumen.

Los nanofilamentos de carbono que actúan como refuerzo contenido en la matriz pueden ser nanofibras o nanotubos de carbono, siendo en una realización preferida nanofibras de carbono, siendo más preferiblemente estas nanofibras de carbono de diámetro entre 20 y 80 nm, la relación longitud/diámetro es más preferiblemente mayor de 100 y posee más preferiblemente una estructura grafitica mayor al 70%.

Por “nanofibras de carbono” en la presente invención se entiende por filamentos de carbono con estructura altamente grafitica.

El cerámico oxídico o no oxídico se selecciona preferiblemente entre carburos, nitruros, boruros, óxidos de metal o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente el cerámico oxídico o no oxídico se selecciona de la lista que comprende: SiC, TiC, AlN, Si_3N_4 , TiB_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y MgAl_2O_4 .

El cerámico oxídico aún más preferiblemente es Al_2O_3 con un tamaño de grano de alúmina (Al_2O_3) más preferiblemente entre 20 y 1000 nm. Y en el caso de ser el cerámico no oxídico es más preferiblemente SiC, es aún más preferiblemente este carburo de silicio seleccionado con un tamaño de grano menor a $10 \mu\text{m}$.

Controlando la reactividad a alta temperatura entre las fases que componen el material compuesto (o composite), y controlando el CTE de los composites de tal manera que pueden crearse materiales cerámicos electroconductores con CTE, según la aplicación que se le desee otorgar al material, en un amplio rango de temperaturas. Las ventajas de utilizar, por una parte, una fase electroconductora en estos composites radica en la posibilidad de obtener materiales con una conductividad eléctrica alta, manteniendo el CTE y la baja densidad, por otra parte, las cerámicas oxídicas/no oxídicas, permiten obtener materiales con propiedades mecánicas mejoradas.

El material compuesto electroconductor de matriz cerámica se caracteriza por tener una estabilidad dimensional controlada, caracterizado porque contiene en su composición nanofilamentos de carbono y la composición de dicha matriz cerámica posee un coeficiente de expansión térmica negativa, y puede tener una porosidad inferior al 10 vol% presentando un valor de resistividad eléctrica inferior a $1 \times 10^4 \Omega\text{cm}$, un coeficiente de expansión térmica ajustado de acuerdo a la composición entre $-6 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ y $6,01 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ en el intervalo de temperatura entre -150°C y 450°C , una resistencia a la fractura superior a 60 MPa y una densidad absoluta baja.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del material según se ha descrito anteriormente, que comprende las etapas:

- a. Mezclado del componente cerámico con los nanofilamentos de carbono en un disolvente,

- b. secado de la mezcla obtenida en (a),
- c. conformado del material obtenido en (b),
- 5 d. sinterizado del material obtenido en (c).

En una realización preferida en la etapa (a) se añade un cerámico oxídico o no oxídico según se ha descrito anteriormente.

10 El disolvente empleado en la etapa (a) se selecciona entre agua, alcohol anhidro o cualquiera de sus combinaciones, y aún más preferiblemente el alcohol anhidro es etanol anhidro.

El mezclado de la etapa (a) se realiza preferiblemente entre 100 y 400 r.p.m. Este mezclado se puede realizar en un molino de atrición.

15 El secado de la etapa (b) en una realización preferida se realiza por atomización.

Se entiende por “atomización” en la presente invención por un método de secado por pulverización de disoluciones y suspensiones con una corriente de aire.

20 El conformado de la etapa (c) se realiza preferiblemente por prensado isostático en frío o por prensado en caliente.

25 Se entiende por “prensado isostático” en la presente invención por un método de compactación que se realiza encerrando herméticamente el material, generalmente en forma de polvo, en moldes, aplicándose una presión hidrostática mediante un fluido, las piezas así obtenidas tienen propiedades uniformes e isotropas.

Cuando se realiza el prensado isostático en frío se realiza más preferiblemente a presiones entre 100 y 400 MPa.

30 En el caso de realizar el prensado en caliente se realiza aplicando una presión uniaxial entre 5 y 150 MPa, a una temperatura comprendida entre 900 y 1600°C, con una rampa de calentamiento entre 2 a 50°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante 0,5 a 10 horas.

35 La temperatura de sinterización de la etapa (d) está preferiblemente comprendida entre 700 y 1600°C. La etapa (d) de sinterizado se puede realizar sin la aplicación de presión o aplicando presión uniaxial.

40 Cuando se realiza sin aplicar presión el sinterizado se puede realizar en un horno convencional, mientras que cuando se le aplica durante la sinterización una presión uniaxial se puede realizar por Sinterizado por Descarga de Plasma (SPS) o prensado en caliente (Hot-Press).

Cuando se realiza el sinterizado sin aplicación de presión se realiza en atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 1100 y 1600°C, con una rampa de calentamiento entre 2 y 10°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante 0,5 y 10 horas. Aún más preferiblemente la atmósfera inerte es de argón.

45 Con la posibilidad de utilizar aún más preferiblemente un enfriamiento posterior hasta los 900°C mediante una rampa de entre 2 y 10°C/min.

50 Si el sinterizado mediante la aplicación de presión uniaxial se realiza aplicando una presión uniaxial entre 5 y 150 MPa, a una temperatura comprendida entre 700 y 1600°C, con una rampa de calentamiento de entre 2 y 300°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante un periodo entre 1 y 30 min. Este método de sinterizado permite obtener materiales con tamaño de grano controlado utilizando cortos periodos de tiempo.

55 La preparación se lleva a cabo mediante un proceso de fabricación sencillo, 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.

60 Se ha elegido una matriz de aluminosilicatos de litio o de magnesio con una fase electro conductora con la posibilidad de añadir una tercera fase oxídica o no oxídica, sin que haya reacción entre las fases a altas temperaturas, de esta forma se mejoran las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, simplificando el procedimiento de obtención, consiguiendo un material denso y a su vez ultraligero. Este control se debe a la utilización de las fases con CTE negativo en concreto.

65 La alternativa que se presenta en la presente invención es la obtención de materiales cerámicos que sean electroconductores con un coeficiente de expansión térmica controlado en un amplio rango de temperatura, lo que los hace adaptables a multitud de aplicaciones debido a sus propiedades mecánicas, su baja densidad (o ligeros). Además, al ser conductores eléctricos, se abre la posibilidad de que estos materiales puedan ser mecanizados mediante técnicas de electroerosión para preparar conseguir obtener los componentes con la forma deseada.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del material según se ha descrito anteriormente, como electroconductor, y/o como material en la fabricación de componentes cerámicos con alta estabilidad dimensional. Dicho material es aplicable en los sectores de la microelectrónica, la óptica de precisión o el sector aeronáutico. Siendo en una realización preferida dicho material electroconductor usado en la fabricación de instrumentos de medida de alta precisión, espejos para sistemas de observación espacial, escáneres de litografía óptica, holografía, instrumentación láser o disipadores de calor.

En definitiva, se usan estos materiales compuestos para la fabricación de componentes que requieran alta estabilidad dimensional, y más concretamente en 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.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Descripción de las figuras

Fig. 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.

Fig. 2. Coeficientes de expansión térmica (curvas α) correspondientes a los materiales LAS-nanofibras de carbono obtenido mediante sinterización en SPS, cordierita-nanofibras de carbono obtenido mediante horno convencional, LAS-nanofibras de carbono-SiC obtenido mediante sinterización por prensado en caliente y LAS-nanofibras de carbono- Al_2O_3 obtenido mediante sinterización en SPS.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del material compuesto electroconductor con CTE controlado en el intervalo (-150, +450)°C como realización particular del procedimiento objeto de la invención.

Ejemplo 1

Las materias primas de partida son:

- a) 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 $2,39 \text{ g/cm}^3$.
- b) Nanofibras de carbono, con diámetros del orden de 20-80 nm y densidad $1,97 \text{ g/cm}^3$.
- c) 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 146.4 g de nanofibras de carbono en 2000 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.

El producto seco así obtenido se sometió a un proceso de conformado y sinterización mediante Spark Plasma Sintering (SPS). Para ello, se introducen 14.5 gramos del material en un molde de grafito de 40 mm de diámetro y se prensa uniaxialmente a 10 MPa. Seguidamente se lleva a cabo la sinterización aplicando una presión máxima de 80 MPa, con rampa de calentamiento de $100^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1200°C y 1 minutos de estancia.

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 NETZCH 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 2.

TABLA 1

Resultados obtenidos de la caracterización del materia compuesto de LAS y nanofibras de carbono, sinterizado por SPS

| Propiedad | Ej.1 |
|--|-------|
| % Densidad teórica $100 \times (d_{\text{aparente}}/d_{\text{real}})$ | 99.8 |
| Resistencia a la fractura (MPa) | 165 |
| CTE($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) (-150, 150) $^{\circ}\text{C}$ | -1.34 |
| CTE($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) (-150, 450) $^{\circ}\text{C}$ | -0.69 |

Ejemplo 2

Las materias primas de partida son:

- Polvo de cordierita con la composición $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$ con densidad $2,65 \text{ g/cm}^3$.
- Nanofibras de carbono, con diámetros del orden de 20-80 nm y densidad $1,97 \text{ g/cm}^3$.
- Etanol anhidro (99,97% de pureza).

Se emplearon 900 g de cordierita que fueron puestos en dispersión en 1600 g de etanol. A continuación se mezcla con una suspensión de 21 g de nanofibras de carbono en 400 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.

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 1400°C , con una estancia de 120 minutos y rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

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 NETZCH modelo DIL402C). Los valores correspondientes aparecen en la Tabla 2. La variación del coeficiente de expansión térmica con la temperatura se representa en la Figura 2.

TABLA 2

Resultados obtenidos de la caracterización del material compuesto de cordierita y nanofibras de carbono, sinterizado en horno convencional

| Propiedad | Ej.2 |
|--|-------|
| % Densidad teórica $100 \times (d_{\text{aparente}}/d_{\text{real}})$ | 99.1 |
| Resistencia a la fractura (Mpa) | 120 |
| CTE($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) (-150, 150) $^{\circ}\text{C}$ | -0.02 |
| CTE($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) (-150, 450) $^{\circ}\text{C}$ | 0.91 |

Ejemplo 3

Las materias primas de partida son:

- 5 a) Polvo de LAS con la composición LiAlSiO_4 (composición en la Figura 1) con tamaño medio de partícula de $1 \mu\text{m}$ y densidad $2,39 \text{ g/cm}^3$.
- b) Nanofibras de carbono, con diámetros del orden de 20-80 nm y densidad $1,97 \text{ g/cm}^3$.
- 10 c) Polvo de SiC con tamaño medio de partícula inferior a 100 nm y densidad $3,20 \text{ g/cm}^3$.
- d) Etanol anhidro (99,97% de pureza).

15 Se emplearon 600 g de LAS que fueron puestos en dispersión en 1300 g de etanol. A continuación se mezcla con una suspensión de 63 g de nanofibras de carbono en 1100 g de etanol y una suspensión de 143.8 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.

20 El producto seco así obtenido se sometió a un proceso de conformado y sinterización mediante Hot-Press. Para ello, se introducen 30 gramos del material en un molde de grafito de 50 mm de diámetro y se prensa uniaxialmente a 5 MPa. Seguidamente se lleva a cabo la sinterización aplicando una presión máxima de 35 MPa, con rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1150°C y 120 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 NETZCH modelo DIL402C). Los valores correspondientes aparecen en la Tabla 3. La variación del coeficiente de expansión térmica con la temperatura se representa en la Figura 2.

30

TABLA 3

Resultados obtenidos de la caracterización del material compuesto de LAS y nanofibras de carbono, sinterizado por Hot-Press

35

| Propiedad | Ej.3 |
|--|-------|
| % Densidad teórica $100 \times (d_{\text{aparente}}/d_{\text{real}})$ | 98.8 |
| Resistencia a la fractura (Mpa) | 144 |
| CTE($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) (-150, 150) $^\circ\text{C}$ | -0.34 |
| CTE($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) (-150, 450) $^\circ\text{C}$ | 0.35 |

50

Ejemplo 4

Las materias primas de partida son:

- 55 a) Polvo de LAS con la composición LiAlSiO_4 (composición en la Figura 1) con tamaño medio de partícula de $1 \mu\text{m}$ y densidad $2,39 \text{ g/cm}^3$.
- b) Nanofibras de carbono, con diámetros del orden de 20-80 nm y densidad $1,97 \text{ g/cm}^3$.
- 60 c) Polvo de alúmina con tamaño medio de partícula inferior a 160 nm y densidad $3,93 \text{ g/cm}^3$.
- d) Etanol anhidro (99,97% de pureza).

65 Se emplearon 250 g de LAS que fueron puestos en dispersión en 800 g de etanol. A continuación se mezcla con una suspensión de 104.6 g de nanofibras de carbono en 1300 g de etanol y una suspensión de 411.2 g de Al_2O_3 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.

El producto seco así obtenido se sometió a un proceso de conformado y sinterización mediante Spark Plasma Sintering (SPS). Para ello, se introducen 18.4 gramos del material en un molde de grafito de 40 mm de diámetro y se prensa uniaxialmente a 10 MPa. Seguidamente se lleva a cabo la sinterización aplicando una presión máxima de 80 MPa, con rampa de calentamiento de 100°C/min hasta 1250°C y 1 minutos de estancia.

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 NETZCH modelo DIL402C). Los valores correspondientes aparecen en la Tabla 4. La variación del coeficiente de expansión térmica con la temperatura se representa en la Figura 2.

TABLA 4

Resultados obtenidos de la caracterización del material compuesto de LAS y nanofibras de carbono, sinterizado mediante Spark Plasma Sintering (SPS)

| Propiedad | Ej.4 |
|--|------|
| % Densidad teórica $100 \times (d_{\text{aparente}}/d_{\text{real}})$ | 98.9 |
| Resistencia a la fractura (MPa) | 310 |
| CTE($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (-150, 150) °C | 2.83 |
| CTE($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (-150, 450) °C | 3.88 |

REIVINDICACIONES

1. Material que comprende:
- 5 a. Un componente cerámico, y
b. nanofilamentos de carbono,
- 10 donde dicho material está **caracterizado** por poseer un coeficiente de expansión térmico entre $-6 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ y $6,01 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$.
2. Material según la reivindicación 1, **caracterizado** por contener además un cerámico oxídico o no oxídico en un porcentaje en volumen menor del 80%.
- 15 3. Material según la reivindicación 1, donde el componente cerámico se selecciona entre $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ o $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$.
4. Material según la reivindicación 3, donde el componente cerámico es β -eucryptita o cordierita.
- 20 5. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el componente cerámico tiene un porcentaje respecto con el material final, superior al 10% en volumen.
6. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los nanofilamentos de carbono son nanofibras de carbono.
- 25 7. Material según la reivindicación 6, donde las nanofibras de carbono, tienen un diámetro entre 20 y 80 nm.
8. Material según cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, donde las nanofibras de carbono tienen una relación longitud/diámetro mayor de 100.
- 30 9. Material según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde las nanofibras de carbono tienen una estructura gráfica mayor al 70%.
10. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el cerámico oxídico o no oxídico se selecciona entre carburos, nitruros, boruros, óxidos de metal o cualquiera de sus combinaciones.
- 35 11. Material según la reivindicación 10, donde el cerámico oxídico o no oxídico se selecciona de la lista que comprende: SiC, TiC, AlN, Si_3N_4 , TiB_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y MgAl_2O_4 .
- 40 12. Material según la reivindicación 11, donde el cerámico oxídico es Al_2O_3 .
13. Material según la reivindicación 12, donde el Al_2O_3 tiene un tamaño de grano entre 20 y 1000 nm.
- 45 14. Material según la reivindicación 11, donde el cerámico no oxídico es SiC.
15. Material según la reivindicación 14, donde el SiC tiene un tamaño de grano menor a $10 \mu\text{m}$.
16. Procedimiento de obtención del material según reivindicaciones 1 a 15 que comprende las etapas:
- 50 a. Mezclado del componente cerámico con los nanofilamentos en un disolvente,
b. secado de la mezcla obtenida en (a),
- 55 c. conformado del material obtenido en (b),
d. sinterizado del material obtenido en (c).
17. Procedimiento según la reivindicación 16, donde además en la etapa (a) se añade un cerámico oxídico o no oxídico.
- 60 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 ó 17, donde el disolvente se selecciona entre agua, alcohol anhidro o cualquiera de sus combinaciones.
- 65 19. Procedimiento según la reivindicación 18, donde el alcohol anhidro, es etanol anhidro.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, donde el mezclado de la etapa (a) se realiza entre 100 y 400 r.p.m.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, donde el secado de la etapa (b) se realiza por atomización.

5 22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 21, donde el conformado de la etapa (c) se realiza por prensado isostático en frío o en caliente.

23. Procedimiento según la reivindicación 22, donde el prensado isostático en frío se realiza a presiones entre 100 y 400 MPa.

10 24. Procedimiento según la reivindicación 22, donde el prensado en caliente se realiza aplicando una tensión uniaxial entre 5 y 150 MPa, a una temperatura comprendida entre 900 y 1600°C, con una rampa de calentamiento entre 2 a 50°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante 0,5 a 10 horas.

15 25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 24, donde el sinterizado de la etapa (d) se realiza a temperaturas entre 700 y 1600°C.

26. Procedimiento según la reivindicación 25, donde la etapa (d) de sinterizado se realiza sin la aplicación de presión o aplicando presión uniaxial.

20 27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 ó 26, donde el sinterizado se realiza en atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 1100 y 1600°C, con una rampa de calentamiento entre 2 y 10°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante 0,5 y 10 horas.

25 28. Procedimiento según la reivindicación 27, donde la atmósfera inerte es de argón.

29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 27 ó 28, donde además se realiza un enfriamiento posterior hasta los 900°C mediante una rampa de entre 2 y 10°C/min.

30 30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 ó 26, donde el sinterizado se realiza aplicando una presión uniaxial entre 5 y 150 MPa, a una temperatura comprendida entre 700 y 1600°C, con una rampa de calentamiento de entre 2 y 300°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante un periodo entre 1 y 30 min.

35 31. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, como electroconductor y/o como material en la fabricación de componentes cerámicos con alta estabilidad dimensional.

40 32. Uso del material según la reivindicación 31, en la fabricación instrumento de medida de alta precisión, espejos para sistemas de observación espacial, escáneres de litografía óptica, holografía, instrumentación láser o disipadores de calor.

45

50

55

60

65

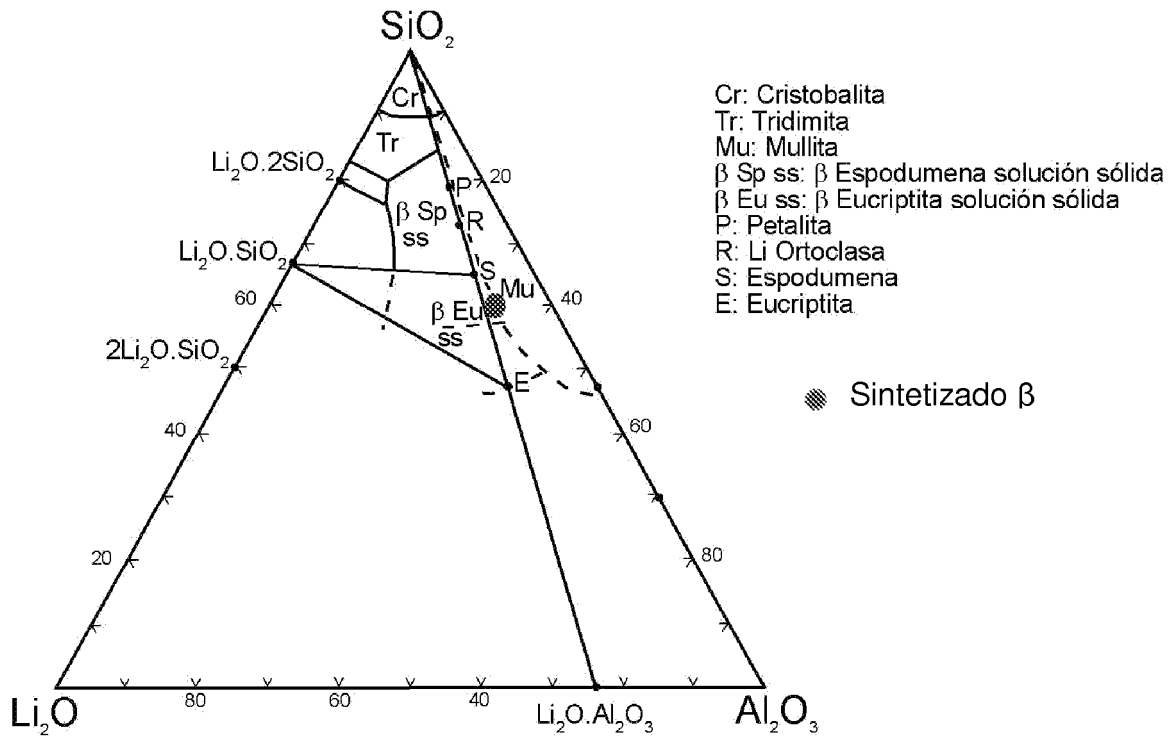


FIG. 1

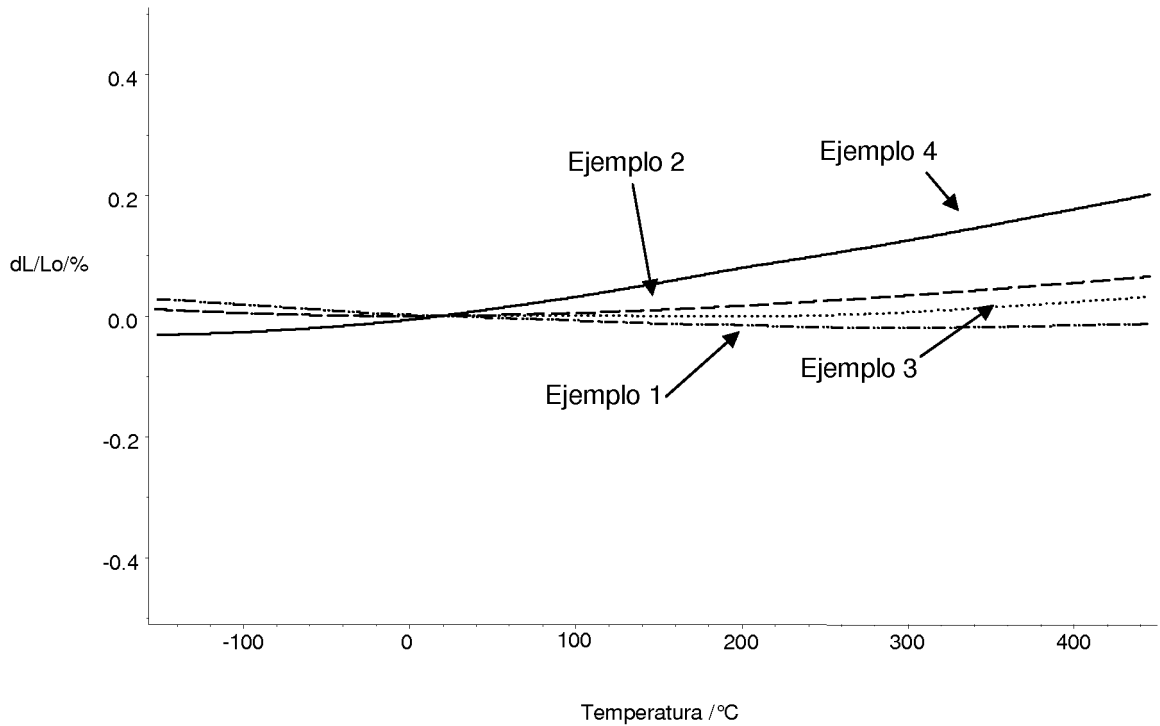


FIG. 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200931176

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.12.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|------------------------------|
| X | DONGTAO JIANG et al. "Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite" Scripta Materialia 2007 Vol. 56 páginas 959-962; todo el documento. | 1,2,5-8,10-13,16,17-22,31,32 |
| X | KEN HIROTA et al. "Fabrication of carbon nanofiber (CNF)-dispersed Al ₂ O ₃ composites by pulsed electric-current pressure sintering and their mechanical and electrical properties" Journal of Materials Science 19.03.2007 [online] Vol. 42 páginas 4792-4800; apartados Experimental, Results and discussion. | 1,2,5,6,10,11,16,17 |
| A | JIN-ZHI LAO et al. "Spark plasma sintered multiwall carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites" Materials and Design 28.10.2009 [online] Vol. 31 S96-S100. Apartados 2,4. | 1-32 |
| A | KEN HIROTA et al. "Mechanical properties of simultaneously synthesized and consolidated carbon nanofiber (CNF)-dispersed SiC composites by pulsed electric-current pressure sintering" Materials Science Engineering A 2007 Vol. 458 páginas 216-225; apartado 4. | 1-32 |

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
28.02.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B35/19 (01.01.2006)

C04B38/00 (01.01.2006)

B82Y30/00 (01.01.2011)

C01B31/00 (01.01.2006)

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

C04B, B82Y, C01B

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, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.02.2011

Declaración

| | | |
|---|---|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 3,4,14,15,18-21,23-32 | SI |
| | Reivindicaciones 1,2,5-8,10-13,16,17,22 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 3,4,14,15,18-21,23-32 | SI |
| | Reivindicaciones 1,2,5-8,10-13,16,17,22 | 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 | DONGTAO JIANG et al. Scripta Materialia 2007 Vol. 56 páginas 959-962; todo el documento. | |
| D02 | KEN HIROTA et al. Journal of Materials Science 19.03.2007 [online] Vol. 42 páginas 4792-4800; apartados Experimental, Results and discussion. | |

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 presente invención es un material que comprende un componente cerámico y nanofilamentos de carbono, su procedimiento de obtención y sus distintos usos.

El documento D01 describe un componente que comprende Al₂O₃ y nanotubos de carbono, siendo el coeficiente de expansión térmica para la alúmina de $8.7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ y para los nanotubos de carbono de $4.2 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$. Dicho material se obtiene a partir de la mezcla de gamma-alúmina con un tamaño medio de grano de 15nm con un 10% en volumen de nanotubos de carbono en etanol durante 24h, su secado, conformado por prensado y finalmente sinterizado (páginas 959, 961 y Tabla 2).

En el documento D02 se describe un material que comprende un 10% en volumen de nanofibras de carbon dispersas en una matriz de Al₂O₃ siendo su coeficiente de expansión térmica de $27 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Dicho material se obtiene a partir de la mezcla de las nanofibras de carbono y la alúmina en propanol, su secado, conformado por prensado y, por último, sinterización con corriente continua pulsada y asistida con presión (apartados Experimental, Results and discussion).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1,2, 5-8,10-13, 16,17 y 22 derivan directamente y sin equívoco de lo documentos citados. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 3,4, 14,14,18-21 y 23-32 y los documentos D01 y D02 radica en que ninguno de dichos documentos divulga un material que comprenda nanofibras de carbono y un componente cerámico de cordierita o beta eucryptita con un coeficiente de expansión térmica como el recogido en dichas reivindicaciones. Además no sería obvio para un experto en la materia lo obtención de dicho material a partir de los documentos citados.

En consecuencia,, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.).