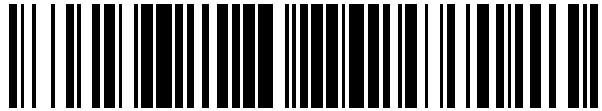


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 362 533**

21 Número de solicitud: 200931218

51 Int. Cl.:

**C04B 35/19** (2006.01)

**C04B 38/00** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **21.12.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2011**

Fecha de la concesión: **04.05.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **17.05.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**17.05.2012**

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

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

74 Agente/Representante:  
**Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **MATERIAL COMPUESTO CON COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA CONTROLADO CON CERÁMICAS OXÍDICAS Y SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN.**

57 Resumen:

Material compuesto con coeficiente de expansión térmica controlado con cerámicas oxídicas y su procedimiento de obtención.

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

ES 2 362 533 B1

## DESCRIPCIÓN

Material compuesto con coeficiente de expansión térmica controlado con cerámicas oxídicas y su procedimiento de obtención.

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 partículas cerámicas oxídicas, a su procedimiento de obtención y a sus usos en microelectrónica, óptica de precisión, aeronáutica y aeroespacial.

10 **Estado de la técnica anterior**

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 la expansión negativa y en las otras dos positiva. 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  $\beta$ -eucryptita ( $\text{LiAlSiO}_4$ ), 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<sup>®</sup> (comercializado por Schott) ampliamente utilizado en multitud de aplicaciones pero con valores de resistencia a la fractura y módulo de elasticidad 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<sup>®</sup> también con insuficientes propiedades mecánicas. 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, y la solicitud de patente P200930633. 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 P200930633 se amplía el rango de temperatura para un valor de CTE próximo a cero.

En la patente (US6566290B2) se describe un material compuesto con matriz de LAS con aplicación en el campo de la automoción, como filtros en motores diesel, en la que se protege un material con CTE bajo pero con alta porosidad (hasta un 35 - 65% en volumen). Estos materiales no pueden cumplir los requisitos de propiedades mecánicas mejoradas.

60 **Descripción de la invención**

La presente invención proporciona un material compuesto de matriz cerámica y partículas cerámicas oxídicas, que ofrece excelentes propiedades mecánicas, térmicas y elevada resistencia a la oxidación, también proporciona su procedimiento de obtención, y sus usos en microelectrónica, óptica de precisión, aeronáutica y aeroespacial.

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

- a. Un componente cerámico, y

b. partículas cerámicas oxídicas,

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

5

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.

10

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 componente cerámico preferiblemente se selecciona de entre  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  o  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ , siendo este componente más preferiblemente  $\beta$ -eucryptita o cordierita.

15

Dicho componente cerámico tiene un porcentaje respecto con el material final, superior al 0,1% en volumen.

Las partículas cerámicas oxídicas son preferiblemente un óxido de al menos un elemento, donde dicho elemento se selecciona de entre: Li, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Al, Si, Ge, In, Sn, Zn, Mo, W, Fe o cualquiera de sus combinaciones.

20

Las partículas cerámicas oxídicas más preferiblemente se seleccionan de entre alúmina o mullita.

En el caso de ser las partículas cerámicas oxídicas más preferiblemente con estructura tipo espinela, se seleccionan aún más preferiblemente de entre  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  o cualquiera de las soluciones sólidas resultantes de las combinaciones de ambos.

25

Las partículas cerámicas oxídicas tienen en una realización preferida un tamaño entre 20 y 1000 nm.

Las ventajas que presenta el material de la presente invención al utilizar alúmina (u otro componente oxídico) como segunda fase en estos composites radican en: la posibilidad de obtener y de usar estos materiales en atmósferas oxidantes a alta temperatura, manteniendo el CTE en valores próximos a cero o controlados, la baja densidad del composite, y con propiedades mecánicas mejoradas con respecto a las cerámicas de LAS puro.

30

La presente invención se basa en nuevos materiales cerámicos compuestos basados en aluminosilicatos con CTE negativo y segundas fases de partículas cerámicas oxídicas. La composición final del material se puede ajustar en función del contenido en aluminosilicato con CTE negativo utilizado, lo que determina la cantidad necesaria de segunda fase oxídica para obtener un material final con CTE según las necesidades deseadas.

35

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:

40

- a. Mezclado del componente cerámico con las partículas cerámicas oxídicas en un disolvente,
- b. secado de la mezcla obtenida en (a),
- c. conformado del material obtenido en (b),
- d. sinterizado del material obtenido en (c).

45

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

50

El mezclado de la etapa (a) se realiza preferiblemente entre 100 y 500 r.p.m. Este mezclado se puede realizar en un molino de atrición.

55

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 de mezcla de polvos es necesario conseguir una distribución homogénea de los distintos componentes evitando la formación de aglomerados, lo que resulta especialmente importante en el caso de los polvos nanométricos.

60

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.

65

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

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 isotrópicas.

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

El control sobre la reactividad de las fases en el proceso de sinterización permite el ajuste del CTE del componente manteniendo una baja densidad y mejorando las propiedades mecánicas y la rigidez flexural con respecto a las cerámicas monolíticas LAS.

10 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.

15 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 por sinterizado por prensado en caliente (Hot-Press). En los dos últimos casos las etapas (c) y (d) se realizan en una única etapa.

20 Cuando se realiza el sinterizado sin aplicación de presión se realiza a una temperatura comprendida entre 1100 y 1600°C, con una rampa de calentamiento entre 0,5 y 50°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante 0,5 y 10 horas.

25 En una realización más preferida las etapas (c) y (d), de conformado y sinterizado se realizan mediante sinterización por descarga de plasma aplicando una presión uniaxial entre 2 y 100 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 120 min. Este método de sinterizado permite obtener materiales con tamaño de grano controlado utilizando cortos periodos de tiempo.

30 En una realización más preferida las etapas (c) y (d), de conformado y sinterizado se realizan mediante sinterización por prensado en caliente aplicando una presión uniaxial entre 5 y 150 MPa, a una temperatura comprendida entre 900 y 1600°C, con una rampa de calentamiento entre 0,5 a 100°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante 0,5 a 10 horas. Este procedimiento se puede realizar por el método Hot-Press.

35 La alternativa que se presenta en la presente invención es la obtención de materiales cerámicos con bajo coeficiente de expansión térmica y controlado en un amplio rango de temperatura, lo que los hace adaptables a multitud de aplicaciones debido a sus propiedades mecánicas, su baja densidad y estabilidad a alta temperatura en atmósfera oxidante.

40 La preparación se lleva a cabo mediante un proceso de fabricación sencillo 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  $\beta$ -eucryptita y una segunda fase de  $\alpha$ -alúmina o mullita en forma de nanopartículas, con el objetivo de obtener un material final con buenas prestaciones mecánicas, resistente en atmósferas oxidantes, y con estabilidad dimensional controlada, caracterizado por estar compuesto de un componente con coeficiente de expansión térmica negativa y materiales cerámicos de naturaleza oxidica, con una porosidad inferior al 10 vol%, presentando un coeficiente de expansión térmica ajustado de acuerdo a la composición entre  $-6 \times 10^{-6}$  y  $+6 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  en el intervalo de temperatura entre  $-150^\circ\text{C}$  y  $+750^\circ\text{C}$ , una resistencia a la fractura superior a 80 MPa y un módulo elástico superior a 50 GPa y una densidad baja.

50 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del material como material en la fabricación de componentes cerámicos con alta estabilidad dimensional. Y preferiblemente en la fabricación 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.

55 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.

## 60 Descripción de las figuras

Figura 1. Muestra el 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 la presente invención.

65 Figura 2. Muestra las curvas  $\alpha$  correspondientes a los materiales LAS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenidos mediante sinterización en horno convencional en aire y 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 cerámico de alta estabilidad dimensional con CTE controlado en el intervalo (-150, 750) °C como realización particular del procedimiento objeto de la invención.

### Ejemplo 1

10 *Material compuesto LAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con CTE menor de  $|0.7| \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  en el intervalo -150°C a 750°C*

Las materias primas de partida son:

- 15 • Polvo de LAS con la composición LiAlSiO<sub>4</sub> (composición en la Figura 1) con tamaño medio de partícula de 1 μm y densidad 2,39 g/cm<sup>3</sup>.
- Polvo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con tamaño medio de partícula menor de 160 nm y densidad 3,90 g/cm<sup>3</sup>.
- 20 • Etanol anhidro (99,97% de pureza).

TABLA 1

*Abreviaturas usadas en la Figura 1*

25

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

50

Se emplearon 872 g de LAS que fueron puestos en dispersión en 1400 g de etanol. A continuación se mezcló con una suspensión de 128 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 1000 g de etanol. El conjunto se homogenizó mediante agitación mecánica durante 60 minutos y posteriormente se molió en molino de atrición operando a 300 r.p.m durante 60 minutos más. La suspensión así preparada se secó mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto al tiempo que se recupera el etanol del proceso. La etapa de molienda permitió preparar un polvo homogéneo y de tamaño nanométrico que mejoró la densificación del material final.

55

60

El producto seco se sometió a un proceso de conformado mediante prensado isostático en frío a 200 MPa. Se obtuvo un material conformado que se sinterizó en horno convencional en aire a 1350°C, con una estancia de 240 minutos y rampa de calentamiento de 5°C/min. Tras esta estancia se controló el enfriamiento también a 5°C/min hasta una temperatura de 900°C y desde esa temperatura se dejó enfriar el horno sin control de la temperatura.

65

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 NETZSCH 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 tras la caracterización de los materiales de LAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Propiedad	Ej.1
% Densidad teórica 100x(d <sub>aparente</sub> /d <sub>real</sub> )	93.70
Módulo de Young (GPa)	110
Resistencia a la fractura (MPa)	138
CTE(x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ) (-150, 450) °C	-1.08
CTE(x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ) (-150, 750) °C	-0.70

## Ejemplo 2

Material compuesto LAS/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub> con CTE < |0.9|x10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> en el intervalo -150°C a 450°C

Las materias primas de partida son:

- Polvo de LAS con la composición LiAlSiO<sub>4</sub> (composición en la Figura 1) con tamaño medio de partícula de 1 μm y densidad 2,39 g/cm<sup>3</sup>.
- Polvo de Mullita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), con tamaño medio de partícula 700 nm y densidad 3,05 g/cm<sup>3</sup>.
- Etanol anhidro (99,97% de pureza).

Se emplearon 562 g de LAS que fueron puestos en dispersión en 1400 g de etanol. A continuación se mezcló con una suspensión de 438 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 1000 g de etanol. El conjunto se homogenizó mediante agitación mecánica durante 60 minutos y posteriormente se molió 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 secó mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto al tiempo que se recuperó 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 introdujeron 50 gramos del material en un molde de grafito de 40 mm de diámetro y se prensó uniaxialmente a 5 MPa. Seguidamente se llevó a cabo la sinterización aplicando una presión máxima de 16 MPa, con rampa de calentamiento de 100°C/min hasta 1250°C y 2 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 NETZSCH 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.

TABLA 3

Resultados obtenidos tras la caracterización de los materiales de LAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Propiedad	Ej.2
% Densidad teórica 100x(d <sub>aparente</sub> /d <sub>real</sub> )	99.99
Módulo de Young (GPa)	128
Resistencia a la fractura (MPa)	166
CTE(x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ) (-150, 450) °C	0.90
CTE(x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ) (-150, 750) °C	n.d

5

10

15

20

25 Ejemplo 3

Material compuesto LAS/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2Si<sub>2</sub> con CTE < |0.6|x10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> en el intervalo -150°C a 450°C

Las materias primas de partida son:

30

- Polvo de LAS con la composición LiAlSiO<sub>4</sub> (composición en la Figura 1) con tamaño medio de partícula de 1 μm y densidad 2,39 g/cm<sup>3</sup>.
- Polvo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con tamaño medio de partícula menor de 160 nm y densidad 3,90 g/cm<sup>3</sup>.
- Etanol anhidro (99,97% de pureza).

35

40

Se emplearon 843 g de LAS que fueron puestos en dispersión en 1400 g. de etanol. A continuación se mezcló con una suspensión de 157 g. de n-SiC en 1000 g de etanol. El conjunto se homogenizó mediante agitación mecánica durante 60 minutos y posteriormente se molió en molino de atrición cargado con 9 kg de bolas de molienda, operando a 300 r.p.m durante 60 minutos más.

45

La suspensión se secó 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 Hot-Press. Para ello, se introdujeron 50 gramos del material en un molde de grafito de 50 mm de diámetro y se prensó uniaxialmente a 15 MPa. Seguidamente se llevó a cabo la sinterización aplicando una presión máxima de 50 MPa, con rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta 1200°C y 60 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 NETZSCH 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.

60

65

TABLA 4

*Resultados obtenidos tras la caracterización de los materiales de LAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

<b>Propiedad</b>	<b>Ej.3</b>
% Densidad teórica $100 \times (d_{\text{aparente}}/d_{\text{real}})$	100.0
Módulo de Young (GPa)	135
Resistencia a la fractura (MPa)	164
CTE( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) (-150, 450) $^\circ\text{C}$	-0.15
CTE( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) (-150, 750) $^\circ\text{C}$	n.d

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

## REIVINDICACIONES

1. Material que comprende:

5

- a. Un componente cerámico, y
- b. partículas cerámicas oxídicas,

10 donde dicho material esta **caracterizado** por poseer un coeficiente de expansión térmica controlado entre  $-6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  y  $6,01 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

15 2. Material compuesto según la reivindicación 1, donde el componente cerámico se selecciona de entre los sistemas  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  o  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ .

3. Material compuesto según la reivindicación 2, donde el componente cerámico es  $\beta$ -eucryptita o cordierita.

20 4. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el componente cerámico tiene un porcentaje respecto con el material final, superior al 0,1% en volumen.

5. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde las partículas cerámicas oxídicas son un óxido de al menos un elemento, donde dicho elemento se selecciona de entre: Li, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Al, Si, Ge, In, Sn, Zn, Mo, W, Fe o cualquiera de sus combinaciones

25

6. Material compuesto según la reivindicación 5, donde las partículas cerámicas oxídicas se seleccionan de entre alúmina o mullita.

7. Material compuesto según la reivindicación 5, donde las partículas cerámicas oxídicas tienen estructura cristalina tipo espinela.

30

8. Material compuesto según la reivindicación 7, donde las partículas cerámicas oxídicas se selecciona de entre  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  o cualquiera de las soluciones sólidas entre ambas.

35 9. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde las partículas cerámicas oxídicas tienen un tamaño entre 20 y 1000 nm.

10. Procedimiento de obtención del material compuesto según reivindicaciones 1 a 9 que comprende las etapas:

40

- a. Mezclado del componente cerámico con las partículas cerámicas oxídicas en un disolvente,
- b. secado de la mezcla obtenida en (a),
- c. conformado del material obtenido en (b),
- d. sinterizado del material obtenido en (c).

45

11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde el disolvente se selecciona entre agua, alcohol anhidro o cualquiera de sus combinaciones.

50

12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el alcohol anhidro, es etanol anhidro.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde el mezclado de la etapa (a) se realiza en un molino de atrición operando entre 100 y 500 r.p.m.

55

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, donde el secado de la etapa (b) se realiza por atomización.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, donde el conformado de la etapa (c) se realiza por prensado en frío o en caliente.

60

16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde el prensado en frío es isostático y se realiza a presiones entre 100 y 400 MPa.

65

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, donde la etapa (d) de sinterizado se realiza sin la aplicación de presión o aplicando presión uniaxial.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, donde el sinterizado se realiza a temperaturas entre 700 y 1600°C.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17 ó 18, donde el sinterizado sin la aplicación de presión se realiza a una temperatura comprendida entre 1100 y 1600°C, con una rampa de calentamiento entre 0,5 y 50°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante 0,5 y 10 horas.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, donde además se realiza un enfriamiento posterior hasta los 900°C mediante una rampa de entre 2 y 10°C/min.

21. Procedimiento según la reivindicación 10, donde las etapas (c) y (d) se realizan en una única etapa.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, donde el conformado y sinterizado mediante sinterización por descarga de plasma se realiza aplicando una presión uniaxial entre 2 y 100 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 120 min.

23. Procedimiento según la reivindicación 21, donde el conformado y sinterizado mediante sinterización por 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 0,5 a 100°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante 0,5 a 10 horas.

24. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como material en la fabricación de componentes cerámicos con alta estabilidad dimensional.

25. Uso del material compuesto según la reivindicación 24, en la fabricación 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.

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

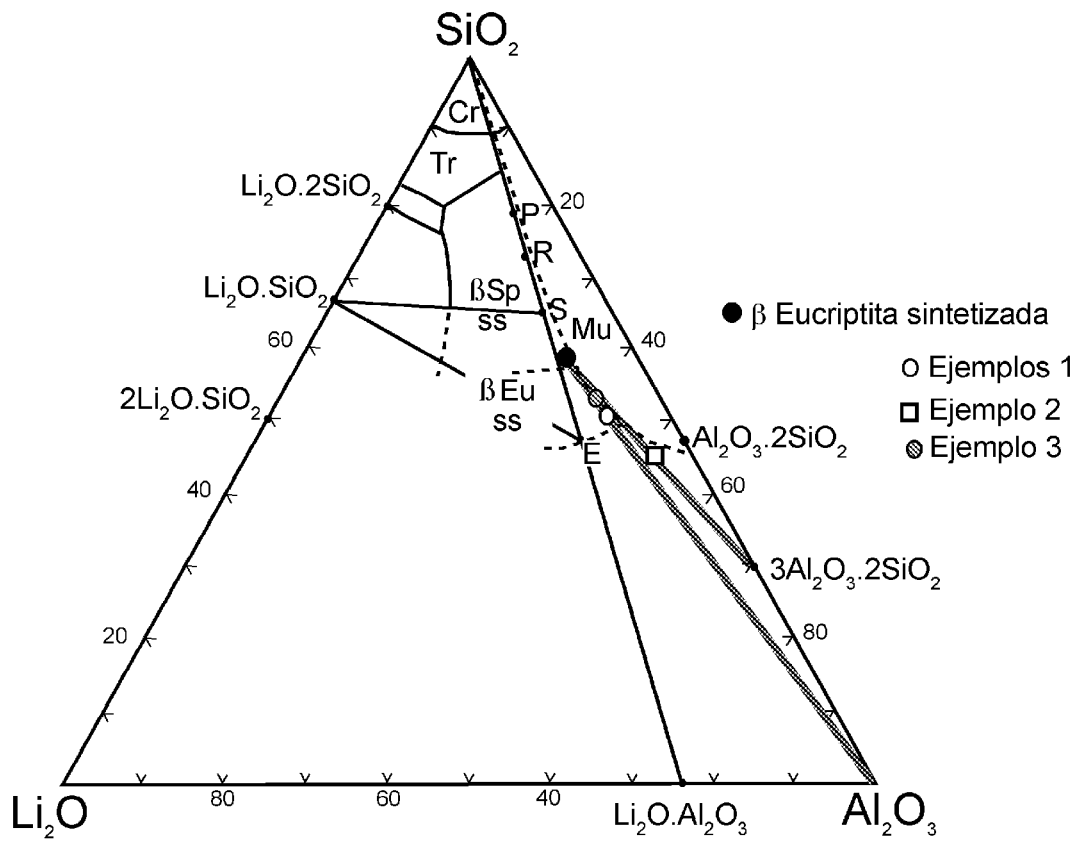
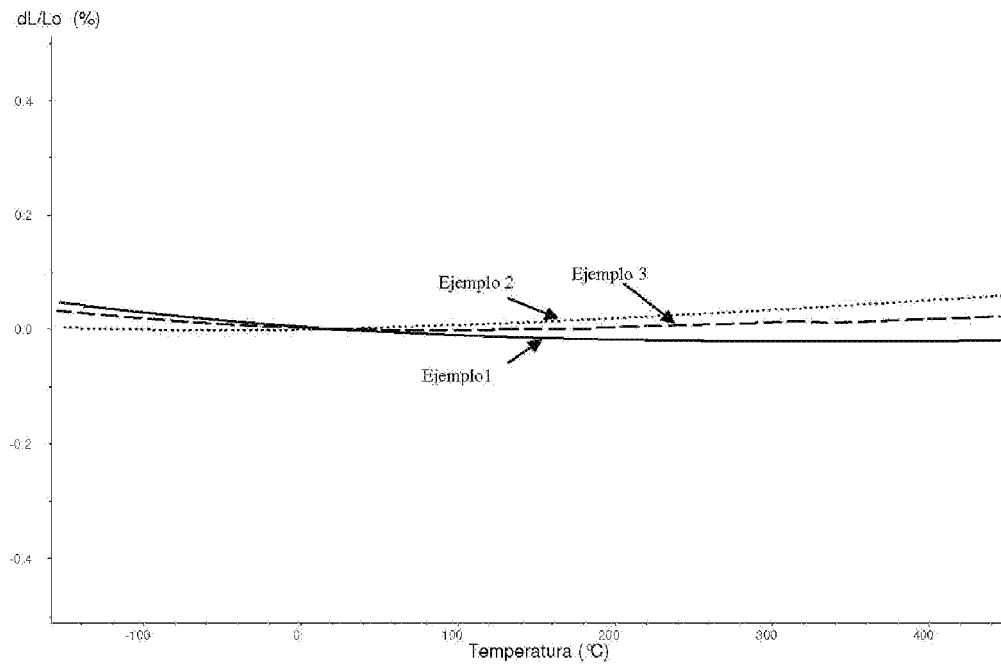


Fig. 2





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 200931218

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2009

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: **C04B35/19** (01.01.2006)  
**C04B38/00** (01.01.2006)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	TULYAGANOV, D.U. et al. "Synthesis of lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics from spodumene material" <i>Ceramics International</i> 2004 Vol. 30, páginas 1023-1030; apartados 2-3, Tabla 4.	1-5, 11-13, 18, 24, 25
X	MANDAL, S. et al. "Synthesis of low expansion ceramics in lithia-alumina-silica system with zirconia additive using the powder precursor in the form of hydroxyhydrogel" <i>Ceramics International</i> 15.12.2005 [online] Vol. 33 páginas 123-132; apartado 2.1., Tabla 2.	1-5, 24, 25
X	GUO-HUA CHEN; XIN-YU LIU "Sintering, crystallization and properties of MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> glass-ceramics containing ZnO" <i>Journal of Alloys and Compounds</i> 23.06.2006 [online] Vol. 431 páginas 282-286; apartados 2, 3.3.	1-5, 24, 25
X	US 3647489 A (MCMILLAN et al.) 07.03.1972, columna 1, líneas 15-60; reivindicaciones 1-8.	1-5

#### 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 n.º:

Fecha de realización del informe  
07.03.2011

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

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, NPL,HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.03.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 6-10,14-23	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5,11-13,24,25	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 6-10,14-23	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5,11-13,24,25	<b>NO</b>

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	TULYAGANOV, D.U. et al. Ceramics International 2004 Vol. 30, páginas 1023-1030; apartados 2-3, Tabla 4.	
D02	MANDAL, S. et al. Ceramics International 15.12.2005 [online] Vol. 33, páginas 123-132.	
D03	GUO-HUA CHEN; XIN-YU LIU Journal of Alloys and Compounds 23-06-2006 [online] Vol. 431 páginas 282-286.	
D04	US 3647489 A (MCMILLAN et al.)	07.03.1972

**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 partículas cerámicas oxídicas, su procedimiento de obtención y su uso como material de fabricación de componentes cerámicos y ópticos.

El documento D01 describe la síntesis de materiales cerámicos constituidos por un componente cerámico (LAS) y partículas de TiO<sub>2</sub> en distintas proporciones cuyos coeficientes de expansión térmica varían entre  $6.39 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$  y  $17.1 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . Dicha síntesis comprende la mezcla de sus componentes y molienda en etanol operando entre 150-180 rpm, su secado, conformado y sinterizado. Los materiales resultantes son empleados en la fabricación de componentes cerámicos y ópticos (apartados 2-3).

En el documento D02, se estudia la síntesis de cerámicas de baja expansión en el sistema Li<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>, con circona como aditivo, partiendo de precursores en forma de hidroxihidrogel. Los materiales resultantes presentan coeficientes de expansión térmica comprendidos entre  $5.2 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  y  $8.3 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ . Así mismo se destaca su uso en la fabricación de componentes electrónicos, cerámicos y, en general, tecnologías de alta precisión (apartados 1, 2.1, Tabla 1).

En el documento D03 se estudia la sinterización, la cristalización y las propiedades del sistema vitrocerámico MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> conteniendo ZnO. Dicho sistema presenta coeficientes de expansión térmica comprendidos entre  $4.0-4.2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$  (apartados 2, 3.3).

El documento D04 divulga un material que comprende un componente cerámico (sistema Li<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>) y partículas cerámicas oxídicas, seleccionadas entre MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y TiO<sub>2</sub>, y que presenta un coeficiente de expansión térmica inferior a  $20 \cdot 10^{-7} \cdot \text{C}^{-1}$  (columna 1, líneas 15-55; reivindicaciones 1-8).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-5, 11-13 y 24-25 son conocidas de los documentos D01-D04. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva a la vista del estado de la técnica (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)

Ninguno de los documentos D01-D04 divulga un material que comprenda un componente cerámico de beta-eucryptita o cordierita y nanopartículas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tal y como se recoge en las reivindicaciones 6-10 y 14-23. Además, no sería obvia para un experto la obtención de dicho material a partir de los documentos citados o cualquier combinación relevante de los mismos.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 6-10 y 14-23 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)