

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 413 162**

21 Número de solicitud: 201131767

51 Int. Cl.:

**C04B 35/119** (2006.01)

**C04B 35/48** (2006.01)

**C04B 35/10** (2006.01)

**C01G 25/02** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**04.11.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**15.07.2013**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)  
SERRANO, 117  
28006 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**DÍAZ RODRÍGUEZ, Luis Antonio;  
TORRECILLAS SAN MILLÁN, Ramón;  
FERNÁNDEZ VALDÉS, Adolfo;  
SUÁREZ MENÉNDEZ, Marta y  
SCHEHL, Martin Rudolf**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

54 Título: **MATERIAL NANOESTRUCTURADO COMPUESTO DE ÓXIDOS METÁLICOS,  
PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y USO.**

57 Resumen:

Material nanoestructurado compuesto de óxidos metálicos, procedimiento de obtención y uso. La presente invención se refiere a un material nanoestructurado compuesto de alúmina y circonita caracterizado porque el contenido en elementos diferentes de Al, Zr, Hf, Y, Ce y O es inferior a 100 ppm, el contenido en Cl es inferior a 1 ppm, al menos uno de los componentes tiene un tamaño de grano medio en el material final inferior a los 500 nm, y al menos 1/10 parte de las partículas está en posición intragranular. Asimismo, es objeto de la invención el procedimiento de obtención de dicha materia, así como su uso.

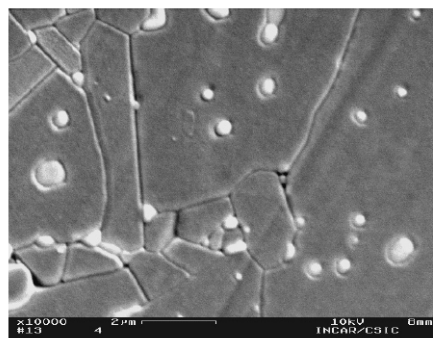


FIG. 1

ES 2 413 162 A1

**DESCRIPCIÓN****Material nanoestructurado compuesto de óxidos metálicos,  
procedimiento de obtención y uso****Sector de la técnica**

5           La presente invención se refiere a un material compuesto nanoestructurado de alúmina y circonia y a un procedimiento de obtención de materiales cerámicos compuestos nanoestructurados de naturaleza oxidica con excelentes propiedades mecánicas que los hacen muy adecuados para  
10 aplicaciones como prótesis de rodilla, prótesis de cadera, implantes dentales, componentes mecánicos para bombas, baterías alcalinas, componentes cerámicos para neurología estereotáctica, herramientas de corte, etc.

**Estado de la técnica**

15           Las excelentes propiedades mecánicas que caracterizan a los materiales cerámicos, tales como su dureza, resistencia a la fractura o tenacidad, hacen que sean candidatos idóneos para muy diversas aplicaciones, desde bolas de molienda  
20 hasta implantes biomédicos. Un tipo de materiales cerámicos especialmente interesante para la fabricación de diferentes prótesis e implantes son los correspondientes al sistema alúmina-circonia. Los materiales de este tipo son perfectamente biocompatibles, lo que está dando lugar a un  
25 creciente interés en su utilización, en sustitución de los materiales metálicos tradicionalmente utilizados. El desarrollo de los materiales compuestos alúmina-circonia, surge como respuesta a las limitaciones que presentan los materiales monolíticos.

30           Así, aunque la alúmina ha sido uno de los primeros materiales cerámicos utilizados con fines ortopédicos [US 3977026], su fragilidad dio lugar a un elevado índice de fallos, lo que provocó la desestimación de este material y la búsqueda de otros componentes cerámicos que superaran  
35 estas limitaciones. Entre las posibles alternativas, destaca por su gran tenacidad el óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) o circonia. La mejora de los valores de tenacidad de los materiales de circonia se ha descrito ampliamente en la literatura como un

mecanismo de endurecimiento por transformación de fases, que implica la transformación de la fase tetragonal (t) metaestable de circona en la fase monoclinica (m) estable a temperatura ambiente, todo ello con la consiguiente expansión volumétrica que dicho paso conlleva, y que origina importantes tensiones de compresión. Para intentar evitar esa transformación reversible de la fase tetragonal (alta temperatura) a monoclinica (temperatura ambiente), la circona es habitualmente dopada con ciertas proporciones de óxidos como CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, que permiten la retención de la estructura tetragonal a temperatura ambiente y, por tanto, ejercen un control de la tensión inducida por la transformación t-m al obstaculizar la propagación de las grietas, con el consiguiente aumento de la tenacidad del material [Nelly, J.B., and Denry, I., Dental Materials, 24, 289-298, (2008)]. Como consecuencia de estas excelentes propiedades, hasta el año 2005 se habían implantado más de medio millón de unidades de este tipo de prótesis tanto en USA como en Europa. Sin embargo, ese carácter metaestable que posee la circona tetragonal, hace que procesos como el mecanizado de las piezas sinterizadas e incluso su pulido, provoquen la transformación espontánea a monoclinica con la consiguiente desestabilización de la pieza cerámica. Además, la circona sufre un proceso conocido como envejecimiento caracterizado por una degradación en el tiempo de sus propiedades mecánicas. El fenómeno de envejecimiento se ve reflejado en la progresiva transformación espontánea de la fase tetragonal metaestable a la monoclinica y está favorecida por la presencia de agua o vapor de agua [Yoshimura, M., et al., J. Mater. Sci. Lett., 6, 465-467, 1987], [Tsukuma, K., et al., In Advances in Ceramics, 12, The American Ceramic Society, Columbus, 382-398, 1984], [Masaki, T., Int. J. High Technol. Ceram., 2, 85-98, 1986], [Chevalier, J., et al., J. Am. Ceram. Soc., 82, 2150-2154, 1999]. El incremento en el contenido en fase monoclinica lleva asociado un descenso en su resistencia, tenacidad y densidad, seguido de la aparición de micro y macrogrietas. Como consecuencia de este comportamiento, existen numerosas

revisiones bibliográficas en las que se evalúa la utilización de la circona para este tipo de aplicaciones [Chevalier, J., *Biomaterials* 27 (4), 535-543, 2006], [Hisbergues, M., et al., *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials* 88 (2), 519-529, 2009].

La solución a estos problemas pasa por el desarrollo de materiales que hagan uso de mecanismos de reforzamiento que permitan superar las propiedades mecánicas de la circona y que no sufran los problemas anteriormente mencionados. Entre los posibles materiales, los composites alúmina-circona han adquirido una especial relevancia. Se pueden distinguir dos tipos de composites alúmina-circona: materiales de matriz de circona reforzada con partículas de alúmina o materiales de matriz de alúmina reforzada con partículas de circona, con los que se consigue en ambos casos una mejora en las propiedades mecánicas respecto a los materiales monolíticos. En las rutas convencionales de procesamiento de estos materiales, se prepara la composición deseada mediante la mezcla mecánica de polvos de ambos componentes [US 9841274]. La gran limitación de esta vía de síntesis es la dificultad para conseguir tamaños de grano muy finos y una distribución homogénea de las fases. Una excepción destacable es el procedimiento descrito en US 7012036, mediante el cual se obtiene materiales compuestos de alúmina y Ce-TZP con una nanoestructura denominada por los autores como dual. El procesamiento de este nanocompuesto se realiza por el método tradicional de mezcla de polvos, en este caso de tipo nanométrico, y la microestructura de este material se caracteriza por la existencia de un primer grupo de granos de circona estabilizada con ceria dentro de los que se encuentran dispersos como una segunda fase cristales de alúmina y éstos, a su vez, contienen cristales más pequeños de circona estabilizada.

Una alternativa muy interesante a la vía de procesamiento por mezcla de polvos son las rutas de síntesis químicas como sol-gel [Sarkar, D., et al., *J. Mater. Sci.*, 42, 1847-55, 2007], co-precipitación [Upadhyaya, D. et al.,

Mater. Sci. Eng. A, A270, 133-136, 1999] o descomposición  
térmica de mezcla de sales [Chandradass, J., et al., Mater.  
Sci. Eng. A, A473, 360-364, 2008]. Una de las ventajas más  
importantes de estos métodos de síntesis es la homogeneidad  
5 que se consigue en la distribución de las diferentes fases.  
Por el contrario, tiene como principales inconvenientes el  
rendimiento en producto que se consigue o el encarecimiento  
del proceso como consecuencia de los precursores utilizados.  
Un método intermedio entre los métodos de procesamiento  
10 tradicionales y los métodos químicos, es la modificación  
superficial de nanopulvos con precursores en disolución.  
Entre los diferentes trabajos presentes en la bibliografía,  
destaca el correspondiente a [M. Schehl, L.A. Díaz and R.  
Torrecillas, Acta Materialia; 50 [5], 1125-1139, 2002], en  
15 el que se describen incrementos importantes en la tenacidad  
a la fractura (KIC) respecto a los valores de la alúmina  
monolítica, llegando incluso a  $6,5 \text{ MPam}^{1/2}$ . Estas mejoras en  
la tenacidad están acompañadas por un aumento en el umbral  
del factor de intensidad de tensiones,  $K_{I0}$ , por debajo del  
20 cual no existe riesgo de propagación de grietas, de forma  
que los valores KIC y  $K_{I0}$  en los materiales resultantes  
están muy próximos [J. Chevalier, et al. 5-7, 1297-  
1301, 2005]. Un procedimiento para la obtención de  
nanocomposites de alúmina-circona en el que ambos  
25 componentes se encuentran en la escala nanométrica se  
describe en WO 2011015697. En este caso, se utilizan por un  
lado nanopulvos de alúmina y de circona estabilizada con  
ceria y, por otro, cloruro de aluminio y propóxido de  
circonio, como precursores de alúmina y circona,  
30 respectivamente, para llevar a cabo la modificación  
superficial de los nanopulvos. Mediante esta vía de  
procesamiento se consiguen simultáneamente valores de  
tenacidad y resistencia a la fractura por encima de los  
estándares biomédicos para prótesis de alúmina y circona  
35 monolíticas.

La presente invención propone un nuevo procedimiento de  
obtención de materiales cerámicos nanoestructurados de tipo  
oxidico. En primer lugar, la utilización de precursores de

la familia de los carbonatos evita la generación de subproductos de carácter ácido (cloruros, nitratos...) y, en segundo lugar, el ajuste de las condiciones de reacción durante la modificación superficial permite reducir en gran medida el número de etapas necesarias para la preparación del material (molienda, tamizado, calcinación,...). Es decir, en la presente invención se propone la obtención de materiales cerámicos nanoestructurados de alta pureza mediante un proceso económico, sencillo y respetuoso con el medioambiente.

Otras ventajas de la invención se derivan de la generación in-situ de las nanopartículas, la cual favorece la presencia de las mismas en posiciones intragranulares, además de eliminar los riesgos durante su manipulación. Por otro lado, en el caso de los materiales con circonia, se puede prescindir de la estabilización de la circonia mediante la incorporación de elementos en solución sólida, ya que se consigue retener la fase tetragonal directamente, por ser el tamaño de partícula inferior al tamaño crítico necesario para que tenga lugar la transformación espontánea a la fase monoclinica.

### **Descripción de la invención**

La presente invención se refiere en primer lugar a un material compuesto nanoestructurado de alúmina y circonia, con unas características microestructurales que le otorgan unas prestaciones mecánicas superiores a los materiales actualmente conocidos. Asimismo es objeto de la invención el procedimiento de obtención de dicho material y sus aplicaciones.

De este modo, un primer objeto de la presente invención se refiere a un material nanoestructurado compuesto de alúmina y circonia (en adelante "material de la invención") caracterizado porque el contenido en elementos diferentes de Al, Zr, Hf, Y, Ce y O es inferior a 100 ppm, el contenido en Cl es inferior a 1 ppm, al menos uno de los componentes tiene un tamaño de grano medio en el material final inferior

a los 500 nm, y al menos 1/10 parte de las partículas está en posición intragranular.

En la presente invención se entiende por materiales compuestos aquellos que cumplen las siguientes propiedades:

- 5     • están formados por 2 o más componentes indistinguibles físicamente y no separables mecánicamente a simple vista;
- presentan varias fases mineralógicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una  
10    interfase;
- sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes (sinergia);
- el término nanoestructurado se refiere a una estructura  
15    con un tamaño intermedio entre las estructuras moleculares y microscópicas (de tamaño nano-  
micrométrico);

En una realización preferida del material de la invención la composición relativa del material es:

- a) entre 80 y 99,5% en volumen de  $\alpha$ -alúmina;
- 20    b) entre 0,5 y 20% en volumen de nanopartículas de circonita pura sin elementos en solución sólida y con un tamaño medio de partícula inferior a 200 nm.

En otra realización preferida del material de la invención, la composición relativa del material es:

- 25    a) entre 70 y 99,5% en volumen de circonita estabilizada mediante solución sólida de óxido de itrio u óxido de cerio;
- b) entre 0,5 y 30% en volumen de nanopartículas de  $\alpha$ -alúmina con un tamaño medio de partícula inferior a 150  
30    nm.

En otra realización preferida del material de la invención la composición del material es:

- a) entre 20 y 89,5% en volumen de  $\alpha$ -alúmina con tamaño de partícula inferior a 500 nm;
- 35    b) entre 10 y 79,5% en volumen de circonita estabilizada mediante solución sólida de óxido de itrio u óxido de cerio y tamaño medio de partícula inferior a 350 nm;
- c) entre 0,5 y 10% en volumen de nanopartículas de circonita

pura sin elementos en solución sólida y con un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm.

El material nanoestructurado compuesto de alúmina y circonia está caracterizado por tener una resistencia a la fractura en flexión, umbral de fractura y tenacidad superiores a 500 MPa, 4 MPam<sup>1/2</sup> y 6 MPam<sup>1/2</sup>, respectivamente.

Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de materiales de alúmina y circonia caracterizado porque el contenido en elementos diferentes de Al, Zr, Hf, Y, Ce y O es inferior a 100 ppm, el contenido en Cl es inferior a 1 ppm, al menos uno de los componentes tiene un tamaño de grano medio en el material final inferior a los 500 nm, y al menos 1/10 parte de las partículas está en posición intragranular (Figuras 1, 2 y 3), donde dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla de al menos una suspensión de polvo cerámico oxidico con un carbonato de metal, preferentemente seleccionado entre aluminio y circonio;
- b) ajuste del pH de la mezcla preparada en la etapa (a);
- c) secado de la suspensión obtenida en la etapa (b);
- d) conformado del polvo obtenido en la etapa (c);
- e) sinterizado del polvo conformado obtenido en la etapa (d).

Los inventores han desarrollado un procedimiento para la obtención de materiales compuestos nanoestructurados en el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, mediante la generación in-situ de nanopartículas sobre la superficie de nanopolvos en suspensión a partir de la descomposición química de carbonatos. Para ello, se hace uso de la solubilidad que tienen los carbonatos de aluminio y de circonio utilizados en este trabajo a pHs de trabajo ácidos. En esas condiciones, se desprende CO<sub>2</sub> y se generan entidades moleculares de los hidróxidos correspondientes, que nuclean en la superficie del nanopolvo que se encuentra en suspensión. Es importante destacar dos ventajas fundamentales de esta vía de procesamiento. Por un lado, la utilización de carbonatos como precursores de las segundas

fases hace que, en las condiciones experimentales de trabajo, no se generen residuos en el material que sea necesario eliminar mediante etapas adicionales. En segundo lugar, la única modificación respecto a la secuencia de procesos necesarios para llevar a cabo la preparación de un material cerámico de manera convencional, incluso en el caso de los materiales monolíticos, es la incorporación de la cantidad adecuada del precursor de tipo carbonato en el momento de la preparación de la suspensión cerámica y el ajuste del pH de trabajo. Las diferentes combinaciones nanopolvo-carbonato de metal dan lugar a las variantes de material de la invención anteriormente descritas.

El procedimiento de obtención de polvos nanoestructurados de alúmina-circona objeto de la presente invención se lleva a cabo, preferentemente, a partir de los siguientes materiales de partida:

- polvo de circonia estabilizada con ceria (Ce-TZP), con una concentración total de ceria entre 10-14% molar y un tamaño medio de partícula entre 0,05 y 1  $\mu\text{m}$  o polvo de circonia estabilizada con itria (Y-TZP), con una concentración de itria entre 2-7% molar y un tamaño medio de partícula entre 0,05 y 1  $\mu\text{m}$ ;
- carbonato de aluminio;
- polvo de alúmina con un tamaño medio de partícula entre 0.01 y 1  $\mu\text{m}$ ;
- carbonato de circonio;
- ácido acético;
- agua desionizada, como medio solvente.

En un experimento tipo, a una suspensión de polvo cerámico se le añade el carbonato que actúa como precursor del segundo componente, bien directamente sobre la dispersión o previamente disuelto en agua. El pH se regula con una disolución ácida de manera que sea posible modificar el mismo de manera controlada. Por ejemplo, 0,05 unidades de pH por gota de disolución ácida. A continuación, se continúa con el procesamiento de la suspensión cerámica de acuerdo a los procedimientos utilizados de manera convencional.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, el polvo cerámico oxidico en la etapa (a) es  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y se mezcla en una suspensión acuosa con carbonato de circonio.

5 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (a) se mezcla una suspensión de Ce-TZP o Y-TZP en suspensión acuosa con carbonato de aluminio. En otra realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (a) se mezclan dos suspensiones  
10 acuosas, una de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con carbonato de circonio y otra de Ce-TZP o Y-TZP con carbonato de aluminio.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (a) el contenido en sólidos total es inferior al 85% en peso y el conjunto se mantiene en  
15 agitación mediante cualquier dispositivo magnético o mecánico que favorezca la dispersión.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (b) se añade un ácido orgánico o inorgánico hasta que el pH de la suspensión sea inferior a  
20 6. De forma preferente el ácido utilizado en la etapa (b) es ácido acético.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (c) el secado se hace mediante atomización o liofilización.

25 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, la etapa (d) se realiza mediante cualquier método de conformado a partir de suspensiones cerámicas como colaje atmosférico, colaje a presión o colaje en cinta. En una realización particular, el conformado de la  
30 etapa (d) se realiza mediante prensado isostático en frío. Este prensado isostático en frío se realiza de forma preferente aplicando una presión comprendida entre 100 y 400 MPa.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, la etapa (e) se lleva a cabo a una temperatura  
35 máxima comprendida entre 1400°C y 1600°C.

Además, un último objeto de la presente invención se refiere al uso del material de la invención para la

fabricación de un producto seleccionado de la lista que comprende prótesis de rodilla, prótesis de cadera, implantes dentales, componentes mecánicos para bombas, baterías alcalinas, componentes cerámicos para neurología estereotáctica y herramientas de corte.

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.

#### **Breve descripción de las figuras**

- Figura 1.- Microestructura obtenida mediante microscopio electrónico de barrido del material compuesto resultante del ejemplo de realización 1.
- Figura 2.- Microestructura obtenida mediante microscopio electrónico de barrido del material compuesto resultante del ejemplo de realización 2.
- Figura 3.- Microestructura obtenida mediante microscopio electrónico de barrido del material compuesto resultante del ejemplo de realización 3.

#### **Ejemplos de realización de la invención**

Los siguientes ejemplos se presentan como guía adicional para el experto medio en la materia y en ningún caso deben considerarse como una limitación de la invención. Con el objeto de llegar a una mejor comprensión del objeto y funcionalidad de esta patente, y sin que se entienda como soluciones restrictivas, se describirán tres ejemplos de composiciones.

Ejemplo 1. Material de alúmina con 5% en volumen de nanopartículas de  $ZrO_2$ .

Las materias primas de partida son:

## ES 2 413 162 A1

- Polvo de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TM-DAR de la empresa Taimei con tamaño medio de partícula < 160 nm y densidad 3,90 g/cm<sup>3</sup>;
  - Carbonato de circonio (CAS:520217);
  - Agua desionizada;
- 5     • Disolución acuosa de ácido acético (0,5 M).

Se emplearon 50 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fueron puestos en dispersión en 100 g de agua desionizada. A continuación se adicionan 5 g de carbonato de circonio a la suspensión y se mantiene en agitación. Posteriormente se añade gota a gota una disolución 0,5 M de ácido acético hasta que el pH de la suspensión es 4.5. Se mantiene la agitación durante una hora para posteriormente secar la suspensión mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto.

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 aire a una temperatura máxima de 1550°C, con una estancia de 120 minutos. El calentamiento se realiza en una rampa con tres etapas; calentamiento hasta 800°C a 1°C/min, estancia de 60 min a 800°C y calentamiento hasta 1550°C a 5°C/min. Tras la estancia a la máxima temperatura, se controla el enfriamiento a 5°C/min hasta una temperatura de 700°C y desde esa temperatura se deja enfriar el horno libremente.

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos), tenacidad (KIC) y factor de intensidad de tensiones umbral (KI0) (método de doble torsión), y análisis microestructural (microscopio electrónico de barrido). Los resultados correspondientes a estas caracterizaciones se muestran en la Tabla 1. La micrografía obtenida por microscopía electrónica se representa en la Figura 1.

**Tabla 1**

Propiedad	Ej.1	Ej.2	Ej.3
Densidad relativa (% densidad teórica)	99.0	99.3	99.1
Tenacidad K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )	6.3	6.6	7.5

## ES 2 413 162 A1

Tenacidad $K_{I0}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	4.9	4.2	5.1
Resistencia a la flexión $\sigma_f$ (MPa)	550	825	630

Ejemplo 2. Material de 3Y-TZP con 5% en volumen de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5 Las materias primas de partida son:

- Polvo de ZrO<sub>2</sub> (3% molar de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 3Y-TZP de la empresa Tosoh con superficie específica 16 m<sup>2</sup>/g;
- Carbonato de aluminio (CAS:14455-29-9);
- Agua desionizada;
- 10 • Disolución acuosa de ácido acético (0,5 M).

Se emplearon 50 g de ZrO<sub>2</sub> que fueron puestos en dispersión en 100 g de agua desionizada. A continuación se adicionan 4 g de carbonato de aluminio a la suspensión y se mantiene en agitación. Posteriormente se añade gota a gota una disolución 0,5 M de ácido acético hasta que el pH de la suspensión es 4.0. Se mantiene la agitación durante una hora para posteriormente secar la suspensión mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto.

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 aire a una temperatura máxima de 1500°C, con una estancia de 120 minutos. El calentamiento se realiza en una rampa con tres etapas; calentamiento hasta 800°C a 1°C/min, estancia de 60 min a 800°C y calentamiento hasta 1500°C a 5°C/min. Tras la estancia a la máxima temperatura, se controla el enfriamiento a 5°C/min hasta una temperatura de 700°C y desde esa temperatura se deja enfriar el horno libremente.

30 El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos), tenacidad (KIC) y factor de intensidad de tensiones umbral (KI0) (método de doble torsión), y análisis microestructural (microscopio electrónico de barrido). Los

resultados correspondientes a estas caracterizaciones se muestran en la Tabla 1. La micrografía obtenida por microscopía electrónica se representa en la Figura 2.

5

Ejemplo 3. Material compuesto de alúmina-circona (50/50 vol%)

Las materias primas de partida son:

- Polvo de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TM-DAR de la empresa Taimei con tamaño medio de partícula < 160 nm y densidad 3,90 g/cm<sup>3</sup>;
- Carbonato de circonio (CAS:520217);
- Polvo de ZrO<sub>2</sub> (3% molar de Y2O3), 3Y-TZP de la empresa Tosoh con superficie específica 16 m<sup>2</sup>/g;
- Carbonato de aluminio (CAS:14455-29-9);
- Agua desionizada;
- Disolución acuosa de ácido acético (0,5 M).

Se prepararon previamente dos suspensiones de acuerdo a los ejemplos de realización 1 y 2. Una de ellas a partir de 25 g de alúmina y 2.5 g de carbonato de circonio y otra a partir de 25 g de circonia y 2 g de carbonato de aluminio. Una vez ajustado el pH en ambos casos hasta un valor de 4.0 mediante la adición gota a gota de una disolución 0,5 M de ácido acético, y tras mantenerlas en agitación durante una hora, se procede al mezclado de las mismas. Se mantiene la agitación durante una hora más para posteriormente secar la mezcla resultante mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto.

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 aire a una temperatura máxima de 1550°C, con una estancia de 120 minutos. El calentamiento se realiza en una rampa con tres etapas; calentamiento hasta 800°C a 1°C/min, estancia de 60 min a 800°C y calentamiento hasta 1550°C a 5°C/min. Tras la estancia a la máxima temperatura, se controla el enfriamiento a 5°C/min hasta una temperatura de 700°C y desde esa temperatura se deja enfriar el horno libremente.

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos), tenacidad (KIC) y factor de intensidad de tensiones umbral (KI0) (método de doble torsión), y análisis microestructural (microscopio electrónico de barrido). Los resultados correspondientes a estas caracterizaciones se muestran en la Tabla 1. La micrografía obtenida por microscopía electrónica se representa en la Figura 3.

10

**Reivindicaciones**

1. Material nanoestructurado compuesto de alúmina y circona caracterizado porque el contenido en elementos diferentes de Al, Zr, Hf, Y, Ce y O es inferior a 100 ppm, el contenido en Cl es inferior a 1 ppm, al menos uno de los componentes tiene un tamaño de grano medio en el material final inferior a los 500 nm, y al menos 1/10 parte de las partículas está en posición intragranular.
2. Material nanoestructurado, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende:
- a) entre 80 y 99,5% en volumen de  $\alpha$ -alúmina;
  - b) entre 0,5 y 20% en volumen de nanopartículas de circona pura sin elementos en solución sólida y con un tamaño medio de partícula inferior a 200 nm.
3. Material nanoestructurado, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende:
- a) entre 70 y 99,5% en volumen de circona estabilizada mediante solución sólida de óxido de ytrio u óxido de cerio;
  - b) entre 0,5 y 30% en volumen de nanopartículas de  $\alpha$ -alúmina con un tamaño medio de partícula inferior a 150 nm.
4. Material nanoestructurado, según reivindicación 1, caracterizado porque comprende:
- a) entre 20 y 89,5% en volumen de  $\alpha$ -alúmina con tamaño de partícula inferior a 500 nm;
  - b) entre 10 y 79,5% en volumen de circona estabilizada mediante solución sólida de óxido de itrio u óxido de cerio y tamaño medio de partícula inferior a 350 nm;
  - c) entre 0,5 y 10% en volumen de nanopartículas de circona pura sin elementos en solución sólida y con un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm.
5. Material nanoestructurado, según una cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque presenta una resistencia a la fractura en flexión superior a 500 MPa, un umbral de fractura superior a 4 MPam<sup>1/2</sup> y una tenacidad superior 6 MPam<sup>1/2</sup>.

5

6. Procedimiento de obtención un material nanoestructurado compuesto de alúmina y circonia con un contenido en elementos diferentes de Al, Zr, Hf, Y, Ce y O inferior a 100 ppm, un contenido en Cl inferior a 1 ppm, y donde al menos uno de los componentes tiene un tamaño de grano medio en el material final inferior a 500 nm, y al menos 1/10 parte de las partículas está en posición intragranular, donde dicho procedimiento se caracteriza porque comprende las siguientes etapas:

10

15

- a) mezcla de al menos una suspensión acuosa formada por de un polvo cerámico oxidico y un carbonato de metal;
- b) ajuste del pH de la mezcla preparada en la etapa (a);
- c) secado de la suspensión obtenida en la etapa (b) dando lugar a un polvo seco;
- d) conformado del polvo obtenido en la etapa (c);
- e) sinterizado del polvo conformado obtenido en la etapa (d).

20

25

7. Procedimiento según la reivindicación 6 donde el polvo cerámico oxidico en la etapa (a) es  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual se mezcla en una suspensión acuosa con carbonato de circonio.

30

8. Procedimiento según reivindicación 6 donde el polvo cerámico oxidico en la etapa (a) es Ce-TZP o Y-TZP, el cual se mezcla en una suspensión acuosa con carbonato de aluminio.

35

9. Procedimiento según reivindicación 6 donde se mezclan dos suspensiones acuosas, una de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con carbonato de circonio y otra de Ce-TZP o Y-TZP con carbonato de aluminio.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 donde en la etapa (a) el contenido en

## ES 2 413 162 A1

sólidos total es inferior al 85% en peso y la mezcla se mantiene en agitación mediante un dispositivo magnético o mecánico que favorezca la dispersión.

- 5 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 donde en la etapa (b) se añade un ácido orgánico o inorgánico hasta que el pH de la suspensión es inferior a 6.
- 10 12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el ácido utilizado es ácido acético.
- 15 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12 donde el secado de la etapa (c) se realiza mediante atomización o liofilización.
- 20 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13 donde la etapa (d) se realiza mediante un método de conformado a partir de suspensiones cerámicas seleccionado entre colaje atmosférico, colaje a presión y colaje en cinta.
- 25 15. Procedimiento según la reivindicación 14 donde el conformado de la etapa (d) se hace mediante prensado isostático en frío.
- 30 16. Procedimiento según la reivindicación 15 donde la presión aplicada está entre 100 y 400 MPa.
- 35 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 16 donde la etapa (e) se lleva a cabo a una temperatura máxima comprendida entre 1400 y 1600°C.
18. Uso de un material nanoestructurado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 para la fabricación de un producto seleccionado de un grupo que consiste en prótesis de rodilla, prótesis de cadera, implantes, pilares o estructuras dentales, componentes mecánicos para bombas,

ES 2 413 162 A1

baterías alcalinas, componentes cerámicos para neurología estereotáctica y herramientas de corte.

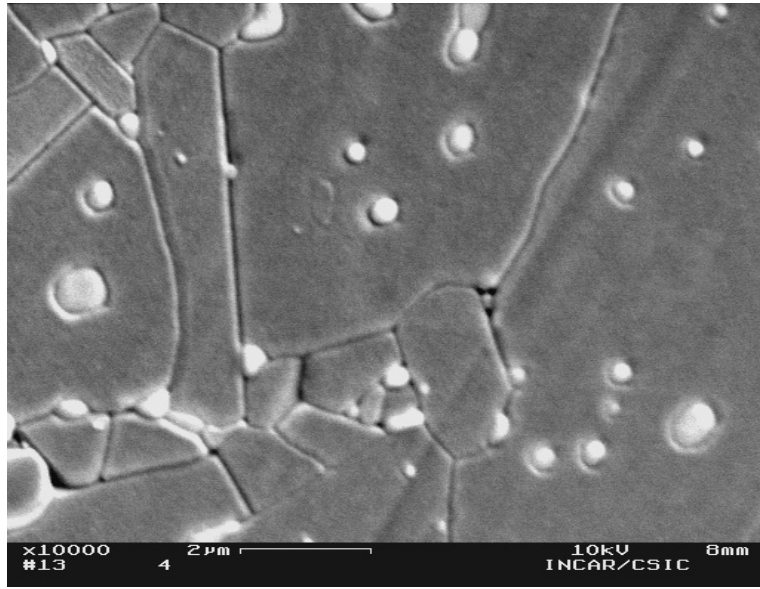


FIG. 1

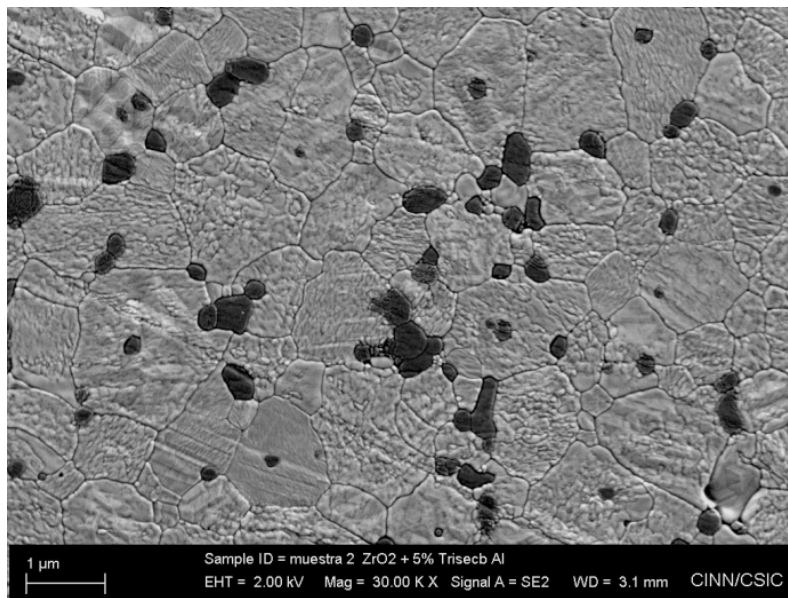


FIG. 2

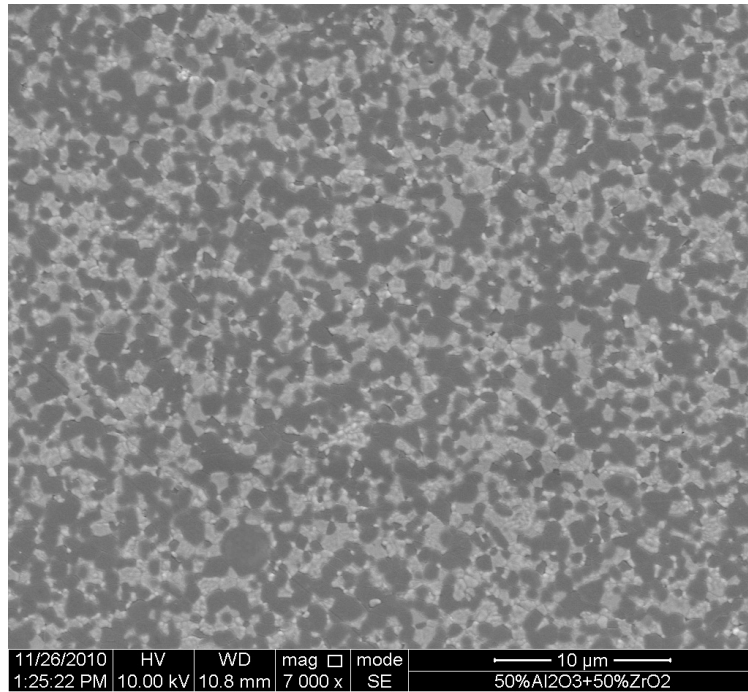


FIG. 3



- ②① N.º solicitud: 201131767  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 04.11.2011  
②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MARIA CECILIA CORRÊA DE SÁ et al. "Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments" Materials Research 2004 Vol. 7 N° 4 páginas 643-649; apartados 1,3, Tabla1.	1-5,18
X	DYATLOVA, YA. et al. "Structure evolution in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ceramic composites during sintering" Advances in Science and Technology 2010 Vol. 65 páginas 11-15; todo el documento	1,3-5
X	GEUZENS, E. et al. "Synthesis and mechanical and tribological characterization of alumina-yttrium-stabilized zirconia (YSZ) nanocomposites with YSZ synthesized by means of an aqueous solution-gel method or a hydrothermal route" Ceramics International 2008 Vol. 34 páginas 1315-1325; apartado.	1,2,4,5
X	TAAVONI-GILAN, A. et al. "The effect of zirconia content on properties of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) composite nanopowders synthesized by aqueous sol-gel method" Journal of Non-Crystalline Solids 2009 Vol. 355 páginas 311-316; apartado 1, Tabla1.	1,2,4

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  
30.01.2013

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C04B35/119** (2006.01)

**C04B35/48** (2006.01)

**C04B35/10** (2006.01)

**C01G25/02** (2006.01)

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

C04B, C01G

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.01.2013

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 6-17	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5,18	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 6-17	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5,18	<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	MARIA CECILIA CORRÉA DE SÁ et al. "Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments" Materials Research 2004 Vol. 7 N° 4 páginas 643-649; apartados 1,3, Tabla1.	
D02	DYATLOVA, YA. et al. "Structure evolution in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ceramic composites during sintering" Advances in Science and Technology 2010 Vol. 65 páginas 11-15; todo el documento	
D03	GEUZENS, E. et al. "Synthesis and mechanical and tribological characterization of alumina-yttria-stabilized zirconia (YSZ) nanocomposites with YSZ synthesized by means of an aqueous solution-gel method or a hydrothermal route" Ceramics International 2008 Vol. 34 páginas 1315-1325; apartado.	
D04	TAAVONI-GILAN, A. et al. "The effect of zirconia content on properties of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) composite nanopowders synthesized by aqueous sol-gel method" Journal of Non-Crystalline Solids 2009 Vol. 355 páginas 311-316; apartado 1, Tabla1.	

**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 nanoestructurado compuesto de alúmina y circonita, su procedimiento de obtención y su uso.

En el documento D01 se estudian las propiedades mecánicas de composites alúmina-circonita como pilares dentales. Dicho documento divulga la preparación de composiciones a partir de la mezcla de los óxidos alúmina y circonita estabilizada con óxido de ytrio (3%mol) variando el contenido de circonita (5%-80% en peso). Los materiales resultantes presentan unas densidades relativas entre 99,13%-99,86%, una resistencia a la fractura en flexión comprendida entre 396.71MPa-763.70MPa y una tenacidad comprendida entre 4.06MPa.m<sup>1/2</sup> - 7.92MPa.m<sup>1/2</sup> (apartados 1,3.3, Tabla 1).

En el documento D02 se estudia la evolución de la estructura de composites cerámicos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) durante la sinterización. La composición precursora del composite antes del sinterizado presenta un 38.3% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 58.6% en peso de ZrO<sub>2</sub> y 3.1% en peso de óxido de ytrio. El tamaño de medio de partícula del ZrO<sub>2</sub> para sinterizaciones entre 1450°-1550°C está comprendido entre 200nm-400nm y el de alúmina es del orden de 2 veces superior. Así como, la resistencia a la fractura en flexión es superior a 500MPa y la tenacidad superior a 6MPa<sup>1/2</sup> (Tabla 2).

El documento D03 describe un material compuesto nanocomposite de alfa-alúmina y circonita estabilizada con óxido de ytrio que presenta un contenido en circonita estabilizada del 5% vol. El tamaño medio de nanopartículas de YSZ es de 170nm a 1400°C y crece hasta a 425nm a 1600°C., la resistencia a la fractura en flexión es superior a 500MPa y la tenacidad superior a 6MPa<sup>1/2</sup> (apartado 3).

El documento D04 divulga un material composite nanocompuesto del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con un contenido de ZrO<sub>2</sub> del 5%, 10% y 15% en peso. Los tamaños de alfa alúmina y t-circonita en función de la temperatura de calcinación varían entre 3nm-15nm para la alúmina y 4nm-12nm para la circonita (apartado 1, Tabla 1).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-5 y 18 son conocidas de los documentos D01-D04. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carecen de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de L.P.).

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 6-17 y los documentos D01-D04 radica en que ninguno de dichos documentos divulga un procedimiento de obtención de un material nanoestructurado a partir de un polvo cerámico oxidico y un carbonato de metal evitándose la generación de subproductos de carácter ácido y reduciendo el número de etapas necesarias para la preparación del material.

Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho procedimiento a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 6-17 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.).