

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 594**

21 Número de solicitud: 201331191

51 Int. Cl.:

C04B 35/48 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

31.07.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.03.2015

Fecha de la concesión:

01.12.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.12.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070604

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
Serrano nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**DIAZ RODRIGUEZ, Luis Antonio;
TORRECILLAS SAN MILLAN, Ramon;
MOYA CORRAL, Jose Serafin y
FERNANDEZ VALDES, Adolfo**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **MATERIAL COMPUESTO NANOESTRUCTURADO CON PROPIEDADES GEMOLÓGICAS**

57 Resumen:

Material compuesto nanoestructurado con propiedades gemológicas.

La presente invención se refiere a un material compuesto nanoestructurado que comprende al menos circona y nanopartículas de diamante y presenta una coloración dentro del sistema de colores CIE L*a*b* correspondiente a valores del índice L* comprendidos entre 40 y 98. Es asimismo objeto de la invención el procedimiento para la obtención de dicho material compuesto.

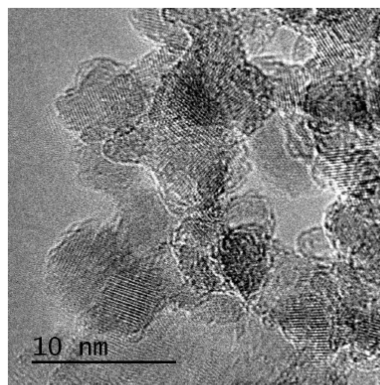


FIG. 1

ES 2 530 594 B1

DESCRIPCIÓN

MATERIAL COMPUESTO NANOESTRUCTURADO CON PROPIEDADES GEMOLÓGICAS

5

Sector de la técnica

La presente invención se incluye en el campo de los materiales compuestos, en concreto en el campo de los materiales cerámicos que contienen nanopartículas de diamante.

10

Estado de la técnica

Las excelentes propiedades mecánicas de la circona junto con su buena estabilidad química y biocompatibilidad [L. Sedel et al., Ann NY Acad Sci., 523 234–256 (1988)], han promovido su uso en muchas aplicaciones.

15

La circona puede presentar tonalidades de color que pueden ir desde el blanco hasta el marfil en función del tipo de atmósfera en el que se realice la sinterización y el tipo de estabilizante utilizado. Esta limitación, en los colores, hace que la aplicación de la circona, en campos como el sector dental, joyería o decoración donde las propiedades estéticas tienen una importancia fundamental, esté restringida.

20

Para lograr materiales cerámicos de circona con distintas coloraciones tradicionalmente se han empleado técnicas como la inmersión de las piezas presinterizadas en disoluciones de sales de diferentes elementos metálicos [Patente US6709694] o la adición de iones metálicos en forma de polvo [B. Cales. Bioceramics, 11 (1998)]. En particular, es conocido el uso de grafito mediante inmersión [Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 46, No. 4, pp. 379~384, (2009)] así como el empleo como agentes dopantes de diferentes óxidos para conseguir materiales de circona con color negro [Journal of the American Ceramic Society, Volume 71, Issue 11, pages C479–C480 (1988)] [Patente WO2009119495]. Sin embargo, estos métodos presentan como principal problema la generación de defectos en el material resultante con el consiguiente empeoramiento de sus propiedades mecánicas.

30

Descripción de la invención

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

- Están formados por 2 o más componentes indistinguibles físicamente y no separables mecánicamente a simple vista;
- Presentan varias fases minerales distintas, completamente insolubles y separadas entre sí;
- Sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes (sinergia);

El término nanoestructurado se refiere a una estructura con un tamaño intermedio inferior a 100 nanómetros. Asimismo el término nanopartícula se refiere a una partícula con tamaño inferior a 100 nanómetros.

Los materiales objeto de la invención resuelven las limitaciones de los materiales cerámicos nanoestructurados conocidos basados en circonita al permitir obtener tonalidades grisáceas sin deteriorar las propiedades mecánicas de dichos materiales (resistencia a flexión, tenacidad y dureza). Esta combinación de efectos, entre otros, se consigue mediante la introducción de pequeñas cantidades de nanopartículas de diamante.

Un primer aspecto de la presente invención, en adelante material de la invención, se refiere a un material compuesto nanoestructurado que comprende al menos circonita y nanopartículas de diamante y que presenta una coloración dentro del sistema de colores CIE $L^*a^*b^*$ correspondiente a valores del índice L^* comprendidos entre 40 y 98.

De forma preferente el material de la invención comprende circonita y alúmina

El material de la invención presenta una resistencia a flexión superior a 643MPa y una tenacidad superior a 4,8MPa.

En una realización preferente, el material de la invención presenta una tenacidad superior a 6,85MPa.

Para lograr una coloración correspondiente con un valor de L^* entre 40 y 98 se ha determinado que es necesario que el material compuesto nanoestructurado posea un contenido de nanopartículas de diamante inferior o igual al 5% en volumen. Un contenido superior al 5% no aporta cambios en el valor del índice L^* mientras que por otro lado incrementa el coste de producción y una disminución de las propiedades mecánicas.

En una realización preferente el material de la invención está constituido por nanopartículas de diamante de con un tamaño inferior a 10nm.

5 Un modo particular de obtener los materiales de la invención, en adelante procedimiento de la invención, comprende las siguientes etapas:

- a) dispersión del polvo de nanodiamante en alcohol
- b) introducción de la disolución resultante de a) en un baño de ultrasonidos
- c) mezcla del polvo de circonita y polvo de nanodiamante en molino de atrición
- d) sinterización en horno de descarga de plasma

10

De forma preferente el medio alcohólico empleado en la etapa a) del procedimiento de la invención es propanol.

15

Los materiales objeto de la invención tienen preferentemente aplicación en productos de joyería, componentes dentales o decoración.

20

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

25

Figura 1.- Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de partículas de nanodiamante empleadas en los ejemplos de realización.

Figura 2.- Imagen de microscopía electrónica de barrido FE-SEM de la composición de nanocompuesto 3YTZP-alumina y 5% vol. nanodiamante

30

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.

Ejemplo 1

35

Se preparó un material compuesto formado por circonita 3YTZP y un contenido del 0,1% vol. de

nanodiamante.

Se emplearon las siguientes materias primas:

- a) Circona TZ-3Y-E (Tosoh, Japón) con un tamaño medio de grano inferior a 50 nm
- 5 b) Nanodiamante de tipo UDA-S (Secna, Rusia) con un tamaño medio de grano de 10 nm.
- c) 2-propanol 99% (Panreac, España).

10 Se introdujo la cantidad necesaria en peso en gramos de nanodiamante, considerando la densidad teórica del material de $2,3 \text{ gr/cm}^3$, en un medio un medio alcohólico, en este caso propanol, y se introdujo posteriormente en un baño de ultrasonidos para dispersar el polvo. Posteriormente se mezcló dicho polvo con 50 g de circona (densidad: $6,08 \text{ gr/cm}^3$) para tener la proporción 99,99% de circona y 0,1% de nanodiamante ambas en volumen, en un molino de atrición con bolas de circona.

15

El polvo obtenido fue sinterizado en horno de descarga de plasma (SPS) a una temperatura de 1500°C y una presión de 100 MPa durante 3 minutos.

20

La densidad del material fue medida siguiendo el método Arquímedes, resultando ser del 99,9% de la teórica del material. Para la caracterización mecánica de la muestra se realizaron ensayos de tenacidad a la fractura, resistencia a flexión y microdureza. Los ensayos de resistencia a flexión y tenacidad se llevaron a cabo en una máquina de ensayos Instron 8562 obteniéndose un valor de resistencia a flexión en tres puntos de 1050 MPa y una tenacidad (KIC) de $5,98 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Este último se realizó siguiendo el procedimiento descrito en ASTM

25 C1421.

El ensayo de dureza se realizó mediante un indentador vickers aplicando una carga de 200 g durante 10 segundos. El resultado fue una dureza media de 12,2 GPa.

30

La medida del color de la muestra se realizó mediante un espectrofotómetro (modelo Konica Minolta CM-700d). El valor del índice L^* obtenido fue de 53,9.

Ejemplo 2

35

Se procedió a la fabricación de diferentes materiales de circona con nanodiamante variando el contenido de nanodiamante utilizado. Las condiciones fueron las mismas que las descritas en

el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla I.

Tabla I.- Relación de colores y propiedades mecánicas obtenidas en el material compuesto nanoestructurado de circonia en función de la concentración de nanopartículas de diamante.

% Nanopartículas de diamante en volumen	L*	Resistencia a flexión (MPa)	Tenacidad (MPa.m^{1/2})	Dureza (GPa)
0	98	1100	6,1	13
0,1	53,9	1050	5,98	12,2
0,3	47	1300	6,2	12,5
1	42	1135	5,45	11,9
3	41,05	1150	5	11,7
5	40,9	685	4,8	11,56

5

Ejemplo 3

Se preparó un material compuesto formado por 3YTZP-alumina y un contenido del 0,1% vol. Nanodiamante.

Se emplearon las siguientes materias primas:

- 10
- a) Circona TZ-3Y-E (Tosoh, Japón) con un tamaño medio de grano inferior a 50 nm
 - b) Alúmina TM-DAR α -Al₂O₃ (Taimei Chemicals Co., Japan) con un tamaño medio de grano de 150 nm
 - c) Nanodiamante de tipo UDA-S (Secna, Rusia) con un tamaño medio de grano de 10 nm.
 - 15 d) Cloruro de aluminio (Sigma-Aldrich, España)
 - e) Isopropóxido de circonio (70% solution in 1-propanol) (Sigma-Aldrich, España)
 - f) Etanol absoluto 99,97% (Panreac, España).
 - g) 2-propanol 99% (Panreac, España).

20 Se prepara una disolución de 50 g de circonia (densidad: 6,08 gr/cm³) en etanol absoluto bajo agitación magnética. Seguidamente se pusieron 7,50 g de AlCl₃ fueron puestos a continuación en etanol absoluto con agitación magnética para provocar la completa disolución del polvo añadido y el desprendimiento de los vapores ácidos. Una vez que se ha producido la completa disolución del polvo en el alcohol, se comienza a añadir esta disolución gota a gota sobre la

25 suspensión de los 50 g de circonia.

Posteriormente se procede al secado de la suspensión por debajo de 70 °C. Cuando el material está prácticamente seco, se introduce en una estufa de laboratorio a 70 °C durante 24 h, intentando disgregar manualmente los grumos producidos, y pasado ese tiempo se procede a
5 secar durante otras 24 h a 120 °C dicho polvo. Cuando este está completamente seco, se procede a la destrucción de los aglomerados y molturación en un molino de bolas de circonita de tipo planetario hasta conseguir el tamizado del material por debajo de la abertura de malla inferior a los 63 µm y se introduce el material en un horno de a la temperatura de 900 °C durante 2 h (rampa de subida de 10°C/min) para favorecer la cristalización de las
10 nanopartículas de γ -alúmina sobre los granos de circonita. Sobre el polvo seco, se procedió a calcular su densidad mediante picnometría de helio, obteniéndose el valor de 5,3106 gr/cm³.

Posteriormente se realizó la preparación de un polvo de alúmina recubierto con nanopartículas de circonita. Para ello se sigue un procedimiento muy similar al del caso anterior. Se partió
15 también de 50 g de alúmina que se disolvieron en etanol bajo agitación magnética y posteriormente se añadió un 2,5% en peso de circonita (ZrO₂) a partir de un alcóxido de circonio, que está diluido al 70% en peso. Teniendo en cuenta los porcentajes en peso de la alúmina (97,5%) y de la circonita (2,5%) para los 50 gr de alúmina se necesitarían 1,28 gr de circonita y considerando la dilución del alcóxido de partida nos quedaría pesar 4,87 gr de
20 isopropóxido de Zr para tener la composición elegida. Este peso de alcóxido se diluyó al 50% en peso en etanol absoluto y a continuación se añadió gota a gota sobre la suspensión de alúmina que está siendo agitada para lograr una buena homogenización. La suspensión es a continuación secada < 70 °C bajo agitación magnética y finalmente se introduce en una estufa de laboratorio a 120 °C para su secado completo. Finalmente el polvo seco se tamizó por
25 debajo de 63 µm y se introdujo en un horno de laboratorio hasta una temperatura final de 850 °C/2 h, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La densidad del polvo seco calculada mediante la picnometría de helio fue de 3,9745 gr/cm³.

Una vez obtenidos los dos polvos modificados superficialmente con nanopartículas fueron
30 mezclados en una proporción 80/20 en volumen en un molino de bolas durante 72 horas para lo que se emplearon bolas de circonita de 3 mm de diámetro. La barbotina resultante fue secada completamente a 60°C durante el tiempo necesario para ello.

Finalmente se procedió al dopado de la composición con nanopartículas de diamante. Para ello
35 se dispersó una cantidad de nanopartículas correspondiente a un contenido del 0,1% en

volumen (densidad teórica del diamante: $2,3 \text{ gr/cm}^3$) en propanol y se introdujo en un baño de ultrasonidos. Seguidamente se mezclaron las nanopartículas de diamante con el polvo compuesto de alúmina-circona previamente obtenido en un molino de atrición con bolas de circonita.

5

Se procedió posteriormente a la sinterización del polvo en horno de descarga de plasma (SPS) a una temperatura de 1500°C y una presión de 100 MPa durante 3 minutos.

10

La densidad del material fue medida siguiendo el método Arquímedes, resultando ser mayor del 99,9% del valor teórico del material. La caracterización mecánica se realizó de forma similar al ejemplo 1 obteniéndose un valor de resistencia a flexión en tres puntos de 1072 MPa y una tenacidad (KIC) de $14,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

15

El ensayo de dureza se realizó de forma similar al ejemplo 1. El resultado fue una dureza media de 14,93 GPa.

La medida del color de la muestra se realizó de forma similar al ejemplo 1. El valor del índice L^* obtenido fue de 57,74

20

Ejemplo 4

Mediante el procedimiento de la invención fue posible conseguir materiales compuestos nanoestructurados de alúmina-circona con diferentes colores.

25

Se procedió a la fabricación de diferentes materiales modificando el porcentaje en volumen de nanopartículas de diamante utilizado. Las condiciones fueron las mismas que las descritas en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla II.

Tabla II.- Relación de colores y propiedades mecánicas obtenidas en el material compuesto nanoestructurado de alumina-circona en función de la concentración de nanopartículas de diamante.

% Nanopartículas de diamante en volumen	L*	Resistencia a flexión (MPa)	Tenacidad (MPa.m^{1/2})	Dureza (GPa)
0	97,01	1086	16	16,1
0,1	54,74	1072	14,8	14,93
0,3	47,39	1605	15,5	16,04
1	41,03	1126	9,7	13,05
3	42,31	1319,5	14,3	15,18
5	40,03	643	6,85	10,78

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material compuesto nanoestructurado que comprende al menos circonita y nanopartículas de diamante y presenta una coloración dentro del sistema de colores CIE $L^*a^*b^*$ correspondiente a valores del índice L^* comprendidos entre 40 y 98.
- 10 2. Material compuesto nanoestructurado según la reivindicación 1, caracterizado por comprender alúmina y circonita.
- 10 3. Material compuesto nanoestructurado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por presentar una resistencia a flexión superior a 643MPa y una tenacidad superior a 4,8MPa.
- 15 4. Material compuesto nanoestructurado según la reivindicación 3, caracterizado por una tenacidad superior a 6,85Mpa.
- 20 5. Material compuesto nanoestructurado según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 caracterizado porque el contenido de nanopartículas de diamante es inferior al 5% en volumen.
- 20 6. Material compuesto nanoestructurado según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 caracterizado porque el tamaño medio de las nanopartículas de diamante es inferior a 10nm.
- 25 7. Procedimiento de obtención de un material compuesto nanoestructurado de circonita según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- a) dispersión del polvo de nanodiamante en alcohol
 - b) introducción de la disolución resultante de a) en un baño de ultrasonidos
 - c) mezcla del polvo de circonita y polvo de nanodiamante en molino de atrición
 - d) sinterización en horno de descarga de plasma.
- 30 8. Procedimiento de obtención de un material compuesto nanoestructurado de circonita según reivindicación 7 caracterizado porque el medio alcohólico empleado en la etapa a) es propanol.
- 35 9. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en productos de joyería, componentes dentales o decoración.

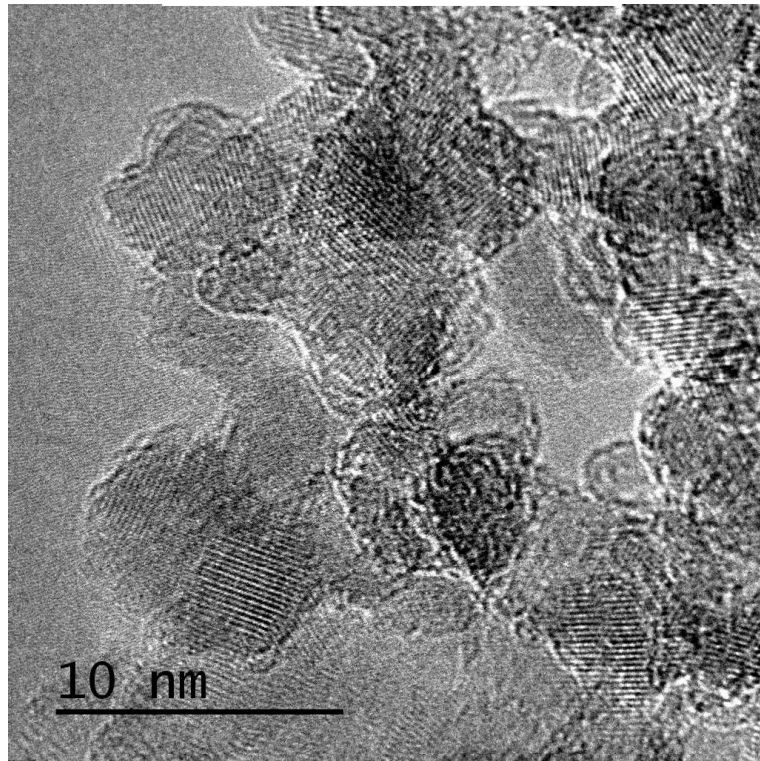


FIG. 1

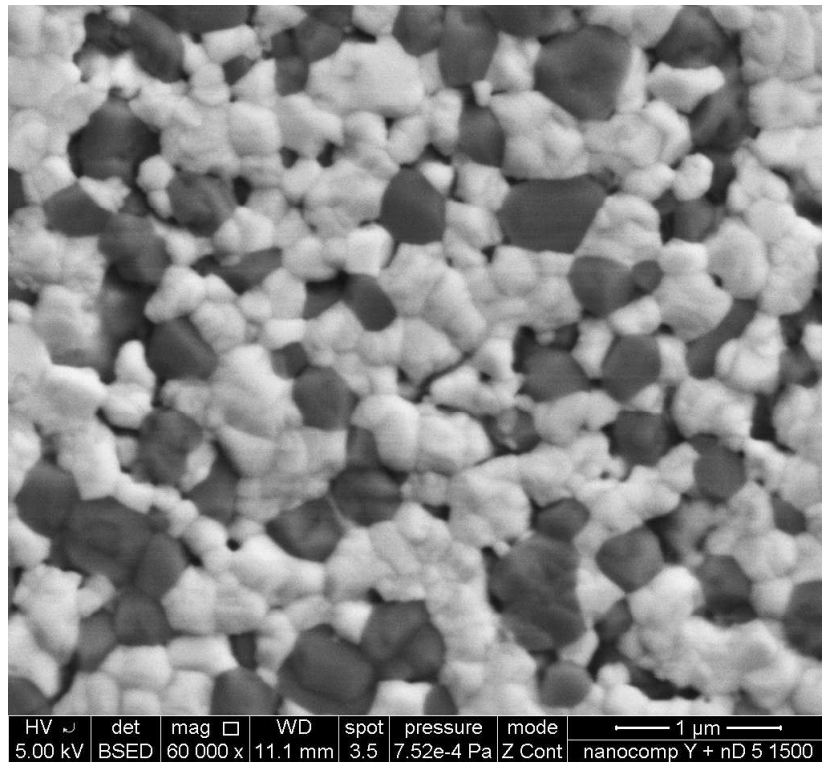


FIG. 2