

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2009/118442 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
1 de octubre de 2009 (01.10.2009)

PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:  
C04B 35/584 (2006.01) C04B 35/04 (2006.01)  
C04B 35/626 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2009/070074
- (22) Fecha de presentación internacional:  
26 de marzo de 2009 (26.03.2009)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:  
200800845 26 de marzo de 2008 (26.03.2008) ES
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; C/ Serrano 117, 28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):  
BELMONTE CABANILLAS, Manuel [ES/ES]; INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid (ES). MIRANZO LOPEZ, Pilar [ES/ES]; INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid (ES). OSENDI MIRANDA, M<sup>a</sup> Isabel [ES/ES]; INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid (ES).
- (74) Mandatario: PONS ARIÑO, Angel; Glorieta Rubén Darío 4, 28010 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: DENSE AND HOMOGENEOUS CERAMIC MATERIAL CONSISTING OF CARBON/SILICON NITRIDE NANOTUBES, PRODUCTION METHOD AND APPLICATIONS THEREOF

(54) Título: MATERIAL CERAMICO DENSO Y HOMOGENEO DE NANOTUBOS DE CARBONO/NITRURO DE SILICIO, PROCEDIMIENTO DE ELABORACIÓN Y SUS APLICACIONES

(57) Abstract: The invention relates to a composite silicon nitride ceramic material consisting of a dense silicon nitride matrix without pores and with non-degraded carbon nanotubes (CNTs) uniformly dispersed inside the matrix. The invention also relates to a method for producing said composite materials by the dispersion of the carbon nanotubes in the silicon nitride matrix and the subsequent spark plasma sintering thereof in a vacuum. Said materials can be used to produce tools, devices or any type of element requiring a good thermomechanical and tribological behaviour, for example, cutting tools or anti-wear components, for example, valves, ball bearings and flanges.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un material cerámico de nitruro de silicio compuesto constituido por una matriz densa, sin poros de nitruro de silicio que comprende nanotubos de carbono (CNTs) uniformemente dispersos en el seno de dicha matriz y no degradados. Igualmente, se describe un método para la fabricación de dichos materiales compuestos mediante la dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz de nitruro de silicio y su posterior sinterización mediante descarga eléctrica en una atmósfera de vacío. Estos materiales pueden ser utilizados para la fabricación de herramientas, dispositivos o cualquier tipo de elemento que requiera un buen comportamiento termomecánico y tribológico, por ejemplo, herramientas de corte o en componentes antidesgaste, por ejemplo, válvulas, rodamientos y cojinetes.



WO 2009/118442 A1

## **MATERIAL CERÁMICO DENSO Y HOMOGÉNEO DE NANOTUBOS DE CARBONO/NITRURO DE SILICIO, PROCEDIMIENTO DE ELABORACIÓN Y SUS APLICACIONES**

5

### **SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se refiere a un material compuesto de matriz de nitruro de silicio conteniendo nanotubos de carbono y, a un método para la fabricación del mismo en particular, a la dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz de nitruro de silicio y posterior densificación para la obtención de materiales compuestos densos y homogéneos.

10

### **ESTADO DE LA TÉCNICA**

Desde que Iijima publicó por primera vez la síntesis de nanotubos de carbono (CNTs) [Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991;354(6348):56-58], el interés en estas nanofibras ha crecido continuamente debido al amplio rango de aplicaciones potenciales que se le suponen [Baughman R.H. et al. Carbon nanotubes - the route toward applications. *Science* 297, 787-792 (2002); Terrones M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties and applications of carbon nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.* 33, 419-501 (2003)]. Estas expectativas se basan en sus excepcionales propiedades, entre las que destacan su extraordinaria resistencia y rigidez, su elevada conductividad eléctrica y térmica, o su baja densidad y alta relación de aspecto [Popov V.N. Carbon nanotubes: properties and application. *Mat. Sci. Eng. R* 43, 61-102 (2004)]. Los CNTs han sido empleados como reforzantes potenciales en materiales compuestos, principalmente en polímeros y, en menor medida, en matrices metálicas y cerámicas [Harris P.J.F. Carbon nanotube composites. *Int. Mater. Rev.* 49, 31-43 (2004); Peigney A. et al., Carbon nanotubes ceramic composites. In: Low IM, editor. *Ceramic matrix composites: microstructure-property relationship*, Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2006. p. 309-333].

15

20

25

30

Las cerámicas no oxídicas, como el nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), son ampliamente utilizadas en aplicaciones tecnológicas bajo condiciones de uso muy exigentes donde es necesario que presenten un buen comportamiento termomecánico y tribológico, como sucede en las válvulas de motores diesel, en los componentes resistentes al choque térmico o en los cojinetes [Petzow G. et al. Silicon nitride ceramics. Struct. Bond. 102, 47–167 (2002)]. En este sentido, el comportamiento en aplicaciones de desgaste de los materiales compuestos basados en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puede ser mejorado introduciendo CNTs debido a su composición basada en carbono que permitiría el desarrollo de materiales compuestos autolubricados.

Uno de los principales problemas a la hora de fabricar materiales compuestos homogéneos CNTs/cerámica es la dispersión de los CNTs dentro de la matriz cerámica. Una deficiente dispersión de los nanotubos dentro de la matriz dará lugar a la formación de aglomerados de CNTs y defectos en el material compuesto, causando una disminución de las propiedades del material. El método más común para preparar las mezclas de polvos del material compuesto CNTs/cerámico consiste en el empleo de un medio acuoso o un disolvente orgánico donde uno de los componentes, los CNTs o los polvos correspondientes a la matriz, es añadido a una suspensión que contiene el otro componente. Posteriormente, esta suspensión se mezcla usando diferentes métodos de dispersión [Patente US7306828B2], mecánicos y/o químicos, entre los que destacan en el caso de los primeros la molienda de bolas o los procesos de sonicación, y en el caso de los segundos, el empleo de agentes orgánicos dispersantes. Sin embargo, el método de dispersión depende de la naturaleza de los polvos de partida.

La mayor parte de los materiales compuestos cerámicos que contienen nanotubos de carbono se basan en matrices de óxidos cerámicos [Patente US6420293B1; Patente US6858173B2], principalmente en óxidos de aluminio, alcanzando mejoras en la dispersión de los nanotubos de carbono cuando la

matriz cerámica proviene de una sal soluble en agua [Patente US2004/0217520].

En el caso de los materiales compuestos de nitruro de silicio que  
5 contienen CNTs, existen muy pocos ejemplos en la bibliografía sobre su  
fabricación [Tatami J. et al. Electrically conductive CNT-dispersed silicon nitride  
ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 49, 31-43 (2004); Balazsi Cs. et al. Application of  
carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements. Curr. Appl. Phys. 6,  
124-130 (2006)]. En todos ellos se emplea etanol como medio líquido para  
10 preparar las suspensiones de CNTs/nitruro de silicio, ya que el proceso de  
estabilización electrostática en agua de los polvos cerámicos de partida (nitruro  
de silicio más aditivos de sinterización) es muy complejo [Hruschka M.K.M. et  
al. Processing of  $\beta$ -silicon nitride from water-based  $\alpha$ -silicon nitride, alumina,  
and yttria powder suspensions. J. Am. Ceram. Soc., 82, 2039-43 (1999)],  
15 además de la complejidad añadida que supone el incorporar los nanotubos de  
carbono a dichas suspensiones acuosas. Tanto Tatami y col. [Tatami J. et al.  
Electrically conductive CNT-dispersed silicon nitride ceramics. J. Am. Ceram.  
Soc. 49, 31-43 (2004)] como Balazsi y col. [Balazsi Cs. et al. Application of  
carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements. Curr. Appl. Phys. 6,  
20 124-130 (2006)] añaden agentes orgánicos a las suspensiones, lo que implica  
introducir un paso de calcinación de los polvos del material compuesto como  
etapa previa al proceso de sinterización. Además, en estos trabajos se han  
reportado problemas de falta de densificación, degradación de los nanotubos  
de carbono o incluso problemas de aglomeración de éstos. Por tanto, la  
25 presente invención se refiere a un método de fabricación de materiales  
compuestos densos de nitruro de silicio conteniendo nanotubos de carbono  
homogéneamente dispersos.

En resumen, la fabricación de materiales compuestos con una segunda  
30 fase homogéneamente dispersa en el seno de la matriz es uno de los  
principales problemas a tener en cuenta, ya que una insuficiente dispersión de  
esa segunda fase conduce a la formación de aglomerados y defectos en el

material compuesto, causando una disminución de las propiedades del material.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

5

### Descripción Breve

Un aspecto de la invención lo constituye un material cerámico compuesto de nitruro de silicio, en adelante material cerámico de la invención, constituido por una matriz densa, preferentemente con una densidad mayor de 10  $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , más preferentemente mayor de  $3,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , sin poros de nitruro de silicio (fase continua) que comprende nanotubos de de carbono (CNTs) (fase reforzante o discontinua) uniformemente dispersos en el seno de dicha matriz y no degradados.

15

Un aspecto particular de la invención lo constituye el material cerámico de la invención donde el nanotubo se selecciona, a título ilustrativo y sin que limite la invención, del siguiente grupo: nanotubos de pared sencilla, de pared doble y de multipared (SWNTs, DWNTs y MWNTs, respectivamente), y 20 combinaciones de ellos.

Otro aspecto particular de la invención lo constituye el material cerámico de la invención donde los nanotubos varían entre 0,5 y 15% en volumen, preferentemente entre 1 y 10% en volumen.

25

Otro aspecto de la invención lo constituye el procedimiento de elaboración del material cerámico de la invención, en adelante procedimiento de la invención, que comprende los siguientes pasos:

30 a) preparación de una suspensión de nanotubos de carbono y dispersión de los mismos en etanol con una relación de concentración entre  $0,3$  y  $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,

preferentemente  $0,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , empleando un baño de ultrasonidos, preferentemente, a 40 kHz durante 1 h;

5 b) preparación y dispersión de una suspensión en etanol de los polvos de nitruro de silicio mediante molienda de atrición en etanol y con bolas de nitruro de silicio, de los polvos de nitruro de silicio junto con los óxidos de aluminio y de itrio, empleados como aditivos de sinterización, preferentemente, durante 2 h;

10 c) mezclado de las suspensiones (a) y (b) empleando, simultáneamente, agitación mecánica con un agitador, por ejemplo, de aspas a 200 rpm y sonicación en un baño de ultrasonidos, preferentemente, durante 1 h;

15 d) evaporación del etanol de la suspensión dispersa (c) en un rotavapor, por ejemplo a  $90^{\circ}\text{C}$ , y posterior secado de la pasta compuesta de CNTs/nitruro de silicio en una estufa, preferentemente, a  $120^{\circ}\text{C}$ ;

e) tamizado de la mezcla de polvos CNTs/nitruro de silicio, por ejemplo, a través de una malla de tamaño de poro inferior a  $100 \mu\text{m}$ ; y

20 f) sinterización mediante descarga eléctrica en una atmósfera de vacío, preferentemente, entre 2 y 10 Pa, presiones uniaxiales, preferentemente, entre 30 y 50 MPa, una corriente continua pulsada, preferentemente, entre 0,5 y 5,0 voltios y entre 200 y 2000 amperios, y temperaturas, preferentemente, entre  $1550$  y  $1650^{\circ}\text{C}$ , empleando una rampa de velocidad de calentamiento  
25 decreciente gradual desde los  $133^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta los  $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , y con tiempos a la máxima temperatura entre 0,1 y 5 minutos.

Otro aspecto más particular lo constituye el procedimiento de la invención donde los nanotubos de carbono de a) utilizados pertenecen, a título  
30 ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo; nanotubos de carbono de pared sencilla, de doble pared y de pared múltiple, o combinaciones entre ellas, y en concentraciones tales que puedan constituir

hasta un 15% en volumen, preferentemente hasta un 10% en volumen de la composición final del material.

Otro aspecto más particular lo constituye el procedimiento de la invención donde los aditivos de sinterización pertenecen, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo; óxidos de aluminio e itrio, hasta un 10% en peso de la composición final del material.

Otra realización particular lo constituye el procedimiento de la invención en el que se utiliza como aditivos de sinterización un 2% en peso de óxido de aluminio y un 5% en peso de óxido de itrio.

Otro aspecto más particular lo constituye el procedimiento de la invención donde la rampa de velocidad de f) de calentamiento hasta alcanzar la temperatura máxima,  $T_{max}$ , se lleva a cabo de la siguiente forma: a)  $133^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $1400^{\circ}\text{C}$ ; b) de  $1400^{\circ}\text{C}$  hasta  $T_{max} - 75^{\circ}\text{C}$  a  $75^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; c) de  $T_{max} - 75^{\circ}\text{C}$  hasta  $T_{max} - 25^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; d) de  $T_{max} - 25^{\circ}\text{C}$  hasta  $T_{max}$  a  $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Otra realización particular lo constituye el procedimiento de la invención donde la fase de sinterización se realiza a  $1600^{\circ}\text{C}$  durante 5 min, en una atmósfera de vacío de 6 Pa, aplicando una presión uniaxial de 50 MPa, con una velocidad de calentamiento de  $133^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $1400^{\circ}\text{C}$ ,  $75^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $1400^{\circ}\text{C}$  a  $1525^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $1525^{\circ}\text{C}$  a  $1575^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $1575^{\circ}\text{C}$  a  $1600^{\circ}\text{C}$  y una corriente continua pulsada de 4 voltios y 1500 amperios.

Otro aspecto de la invención lo constituye el uso del material compuesto de la invención para la fabricación de herramientas, dispositivos o cualquier tipo de elemento que requiera un buen comportamiento termomecánico y tribológico, por ejemplo, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, para la fabricación de herramientas de corte o en componentes antidesgaste, por ejemplo, válvulas, rodamientos y cojinetes.

## Descripción Detallada

La presente invención se basa en que los inventores han observado que es posible obtener un material cerámico compacto de nitruro de silicio con nanotubos de carbono mediante un procedimiento que se basa en la dispersión de cada uno de los componentes individualmente, así como de sus mezclas, empleando en cada paso el proceso de dispersión más favorable. Este método evita, además, el uso de agentes dispersantes orgánicos y la posterior etapa de calcinación, lo cual reduce los costes de fabricación y limita la introducción de impurezas en el material. Además, la invención hace referencia a la sinterización de los materiales compuestos de nitruro de silicio conteniendo nanotubos de carbono mediante la técnica de descarga eléctrica, también llamada sinterización asistida mediante corriente eléctrica pulsada, dando lugar sorprendentemente a materiales compuestos completamente densos de nitruro de silicio sin que los nanotubos de carbono se degraden (Figura 2), y con un casi despreciable crecimiento del tamaño de grano de la matriz.

Si se llegaran a degradar los nanotubos de carbono, el material compuesto no tiene sentido ya que si se introducen estos nanotubos es para mejorar las características del nitruro de silicio monolítico, es decir, sin otros componentes adicionales. En este sentido, con la intención de evitar la degradación de los nanotubos de carbono a esas elevadas temperaturas se ha procedido al diseño de las rampas de velocidad de calentamiento en la etapa de sinterización, utilizando temperaturas de sinterización que varían entre 1550 y 1650°C y las velocidades de calentamiento decrecen gradualmente desde los 133°C·min<sup>-1</sup> hasta los 25°C·min<sup>-1</sup>, tal y como se detalla posteriormente.

De acuerdo a la presente invención, se han fabricado materiales compuestos densos de nitruro de silicio conteniendo hasta un 10% en volumen de nanotubos de carbono, sin que existan aglomerados de CNTs o degradación de los mismos y más concretamente con un 5.3% de volumen (Ejemplo 1) y 10% de volumen (Ejemplo 2) de nanotubos de carbono de pared



múltiple. Por otro lado, la densidad de estos compuestos, 3,15 y 3,18 g·cm<sup>-3</sup> corresponde a la completa densificación de la matriz de estos materiales (ver ejemplos 1 y 2).

5 Por tanto, un aspecto de la invención lo constituye un material cerámico compuesto de nitruro de silicio, en adelante material cerámico de la invención, constituido por una matriz densa, preferentemente con una densidad mayor de 3 g·cm<sup>-3</sup>, más preferentemente mayor de 3,1 g·cm<sup>-3</sup>, sin poros de nitruro de silicio (fase continua) que comprende nanotubos de de carbono (CNTs) (fase  
10 reforzante o discontinua) uniformemente dispersos en el seno de dicha matriz y no degradados.

Este material cerámico compuesto de la invención es homogéneo, denso y en él los nanotubos de carbono no se degradan. Homogéneo porque los  
15 nanotubos están uniformemente dispersos en el seno de la matriz de nitruro de silicio. Una deficiente dispersión produce inhomogeneidades en el material y esto da lugar a defectos que degradarían las propiedades finales del material. Denso porque se alcanzan valores similares a la densidad teórica del material.

Un aspecto particular de la invención lo constituye el material cerámico  
20 de la invención donde el nanotubo se selecciona, a título ilustrativo y sin que limite la invención, del siguiente grupo: nanotubos de pared sencilla, de pared doble y de multipared (SWNTs, DWNTs y MWNTs, respectivamente), y combinaciones de ellos.

25 Otro aspecto particular de la invención lo constituye el material cerámico de la invención donde los nanotubos varían entre 0,5 y 15% en volumen, preferentemente entre 1 y 10% en volumen.

La matriz de nitruro de silicio empleada en esta invención está  
30 constituida por polvos de nitruro de silicio y los aditivos de sinterización. Estos aditivos se añaden habitualmente para promover la densificación del nitruro de silicio y comprenden mezclas de óxidos metálicos o mezclas de éstos con otros

no óxidos metálicos. En esta invención se han empleado preferiblemente mezclas de óxido de aluminio y óxido de itrio. La cantidad de óxido de aluminio varía entre 1 a 5% en peso y la del óxido de itrio entre 2 a 8% en peso, introduciendo en el material como máximo de mezcla de ambos óxidos un 10% en peso de la composición final del material (máxima cantidad 10% de la suma de los dos). El empleo de una mayor cantidad de aditivos puede dar lugar a un efecto perjudicial en las propiedades de los materiales compuestos, en especial en las propiedades térmicas y mecánicas. Los polvos de nitruro de silicio usados en esta invención incluyen aquellos que tengan un tamaño medio de partícula entre 0.05  $\mu\text{m}$  y 5.0  $\mu\text{m}$ , y un contenido de fase alfa entre 0,1 y 100%.

Otro aspecto de la invención lo constituye el procedimiento de elaboración del material cerámico de la invención, en adelante procedimiento de la invención, que comprende los siguientes pasos:

a) preparación de una suspensión de nanotubos de carbono y dispersión de los mismos en etanol con una relación de concentración entre 0,3 y 0,5  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , preferentemente 0,4  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , empleando un baño de ultrasonidos, preferentemente, a 40 kHz durante 1 h;

b) preparación y dispersión de una suspensión en etanol de los polvos de nitruro de silicio mediante molienda de atrición en etanol y con bolas de nitruro de silicio, de los polvos de nitruro de silicio junto con los óxidos de aluminio y de itrio, empleados como aditivos de sinterización, preferentemente, durante 2 h;

c) mezclado de las suspensiones (a) y (b) empleando, simultáneamente, agitación mecánica con un agitador, por ejemplo, de aspas a 200 rpm y sonicación en un baño de ultrasonidos, preferentemente, durante 1 h;

30

d) evaporación del etanol de la suspensión dispersa (c) en un rotavapor, por ejemplo a 90°C, y posterior secado de la pasta compuesta de CNTs/nitruro de silicio en una estufa, preferentemente, a 120°C;

5 e) tamizado de la mezcla de polvos CNTs/nitruro de silicio, por ejemplo, a través de una malla de tamaño de poro inferior a 100 µm; y

f) sinterización mediante descarga eléctrica en una atmósfera de vacío, preferentemente, entre 2 y 10 Pa, presiones uniaxiales, preferentemente, entre  
10 30 y 50 MPa, una corriente continua pulsada, preferentemente, entre 0,5 y 5,0 voltios y entre 200 y 2000 amperios, y temperaturas, preferentemente, entre 1550 y 1650°C, empleando una rampa de velocidad de calentamiento decreciente gradual desde los 133°C·min<sup>-1</sup> hasta los 25°C·min<sup>-1</sup>, y con tiempos a la máxima temperatura entre 0,1 y 5 minutos.

15

Como se ha comentado anteriormente, una de las ventajas de este método de fabricación se basa en la dispersión de cada uno de los componentes individualmente, así como de sus mezclas. Respecto al paso a) de dicho método, la relación de concentración CNTs/etanol junto con el  
20 proceso de sonicación es un aspecto muy importante para asegurar que los nanotubos de carbono de partida estén desenrollados y dispersos. Relaciones de concentración por encima de 0,5 g·l<sup>-1</sup> limitan el efecto de la sonicación en el baño de ultrasonidos, observándose la existencia de agregados de nanotubos en forma de sogas. La sonicación se ha llevado a cabo en un baño de  
25 ultrasonidos común (por ejemplo, baño de ultrasonidos, modelo ultrasons, J. P. Selecta, Barcelona, España) durante 1 h a 40 kHz. El empleo de tiempos de sonicación superiores a 1 h puede dar lugar a defectos en los nanotubos. Por otro lado, relaciones de concentración por debajo de 0,3 g·l<sup>-1</sup> no permiten mejorar la dispersión de los nanotubos de carbono al tiempo que el volumen de  
30 etanol que debe ser evaporado en el paso d) aumenta.

Otro aspecto más particular lo constituye el procedimiento de la invención donde los nanotubos de carbono de a) utilizados pertenecen, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo; nanotubos de carbono de pared sencilla, de doble pared y de pared múltiple, o  
5 combinaciones entre ellas, y en concentraciones tales que puedan constituir hasta un 15% en volumen, preferentemente hasta un 10% en volumen de la composición final del material.

Otro aspecto más particular lo constituye el procedimiento de la  
10 invención donde los aditivos de sinterización pertenecen, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo; óxidos de aluminio e itrio, hasta un 10% en peso de la composición final del material.

Otra realización particular lo constituye el procedimiento de la invención  
15 en el que se utiliza como aditivos de sinterización un 2% en peso de óxido de aluminio y un 5% en peso de óxido de itrio.

Respecto del paso c) del proceso de fabricación de esta invención, la combinación de mezclado con un agitador de espas a 200 rpm y la sonicación  
20 en un baño de ultrasonidos durante 1 h favorece la dispersión de los CNTs en la suspensión de nitruro de silicio. Habitualmente, los CNTs secos se añaden a la suspensión que contienen los polvos cerámicos o son estas partículas cerámicas las que se añaden a una suspensión que contiene los CNTs. La  
25 etapa de mezclado de ambas suspensiones dispersas de la presente invención permite mantener los nanotubos de carbono sin que se enmarañen y, al mismo tiempo, evita la formación de aglomerados tal y como suele suceder cuando se emplean procesos de molienda de bolas.

El proceso de evaporación de la presente invención, paso d), se realiza  
30 en un rotavapor para evitar la segregación de los diferentes componentes de los polvos del material compuesto, lo cual sucederá si la suspensión se seca en una estufa a temperaturas de 80 - 100 °C. Una vez se ha evaporado la mayor

parte del etanol, la pasta del material compuesto, donde la segregación de los componentes ya no tiene lugar, se introduce en una estufa a 120 °C para completar el proceso de secado.

5 Hasta la fecha, el medio líquido más habitual para preparar las suspensiones de nitruro de silicio conteniendo nanotubos de carbono ha sido el etanol, al cual se le ha añadido diferentes cantidades de agentes orgánicos [Tatami J. et al. Electrically conductive CNT-dispersed silicon nitride ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 49, 31-43 (2004); Balazsi Cs. et al. Application of carbon  
10 nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements. Curr. Appl. Phys. 6, 124-130 (2006)]. A pesar de ello, se han reportado problemas de aglomeración de nanotubos de carbono. La adición de agentes orgánicos a una suspensión requiere de la introducción de una etapa de calcinación de esos agentes como paso previo al proceso de sinterización. En esta invención se ha seleccionado  
15 el etanol para preparar las diferentes suspensiones, aunque la adición de agentes dispersantes no ha sido necesaria, lo cual evita la etapa de calcinación. Por tanto, la eliminación de la adición de agentes dispersantes en esta invención tendrá como ventaja la reducción de los costes de fabricación de los materiales compuestos, limitando la introducción de impurezas en el  
20 material.

Con respecto al proceso de sinterización mediante la técnica de descarga eléctrica (en inglés "spark plasma sintering"), paso f), de esta invención, se emplean atmósferas de vacío entre 2 y 10 Pa, presiones  
25 uniaxiales entre 30 y 50 MPa, corriente continua pulsada entre 0,5 y 5,0 voltios y entre 200 y 2000 amperios, y temperaturas máximas ( $T_{max}$ ) entre 1550 y 1650°C. Las rampas de calentamiento hasta alcanzar  $T_{max}$  se diseñan de la siguiente forma: a)  $133^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta 1400°C; b) de 1400°C hasta  $T_{max} - 75^{\circ}\text{C}$  a  $75^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; c) de  $T_{max} - 75^{\circ}\text{C}$  hasta  $T_{max} - 25^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; d) de  $T_{max} - 25^{\circ}\text{C}$  hasta  $T_{max}$  a  $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . El tiempo a la máxima temperatura varía  
30 entre 0 y 5 minutos.

La densificación de materiales compuestos de nitruro de silicio precisa de elevadas temperaturas, y el uso de métodos convencionales de sinterización, tales como el prensado en caliente, la sinterización bajo presión de gas o el prensado isostático en caliente, prolongan los procesos térmicos durante tiempos largos debido a sus bajas velocidades de calentamiento, lo cual puede degradar la estructura de los nanotubos de carbono o incluso eliminarlos del material compuesto, tal y como Tatami y col. [Tatami J. et al. Electrically conductive CNT-dispersed silicon nitride ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 49, 31-43 (2004)] y Balazsi y col. [Balazsi Cs. Et al. Application of carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements. Curr. Appl. Phys. 6, 124-130 (2006)] han reportado empleando aditivos de sinterización similares a los de la presente invención. Sin embargo, la técnica de sinterización mediante descarga eléctrica, basada en un proceso de sinterización con corriente continua pulsada y asistida con presión [Tokita M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology. J. Soc. Powder Tech. Jpn. 30, 790-804 (1993); Munir Z.A. et al., The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. J. Mater. Sci. 41, 763-777 (2006)], permite el uso de velocidades de calentamiento muy rápidas, disminuyendo el proceso de sinterización a tan solo unos minutos. En esta invención, se obtienen mediante el empleo de la técnica de sinterización mediante descarga eléctrica materiales compuestos completamente densos de nitruro de silicio conteniendo nanotubos de carbono, sin que exista degradación de los nanotubos y con un casi despreciable crecimiento del tamaño de grano de la matriz. Aunque esta técnica ha sido empleada ampliamente para materiales compuestos de óxidos metálicos con nanotubos de carbono, en especial en aquellos cuya matriz es óxido de aluminio, los parámetros de sinterización varían sustancialmente en función de la naturaleza de la matriz cerámica y del contenido de los nanotubos de carbono. En este sentido, las condiciones de sinterización mediante descarga eléctrica reportadas por Zhang y col. para materiales compuestos de matrices cerámicas oxídicas [Patente US6858173B2] deben ser modificadas para los materiales compuestos de nitruro de silicio donde se requieren temperaturas

superiores. Además, con la intención de evitar la degradación de los nanotubos de carbono a esas elevadas temperaturas, el diseño de las rampas de velocidad de calentamiento es un aspecto crucial. En esta invención, las temperaturas de sinterización varían entre 1550 y 1650°C y las velocidades de calentamiento decrecen gradualmente desde los 133°C·min<sup>-1</sup> hasta los 25 °C·min<sup>-1</sup>, tal y como se ha detallado anteriormente.

Otro aspecto más particular lo constituye el procedimiento de la invención donde la rampa de velocidad de f) de calentamiento hasta alcanzar la temperatura máxima, T<sub>max</sub>, se lleva a cabo de la siguiente forma: a) 133°C·min<sup>-1</sup> hasta 1400°C; b) de 1400°C hasta T<sub>max</sub> – 75°C a 75°C·min<sup>-1</sup>; c) de T<sub>max</sub> – 75°C hasta T<sub>max</sub> – 25°C a 50°C·min<sup>-1</sup>; d) de T<sub>max</sub> – 25°C hasta T<sub>max</sub> a 25°C·min<sup>-1</sup>.

Otra realización particular lo constituye el procedimiento de la invención donde la fase de sinterización se realiza a 1600°C durante 5 min, en una atmósfera de vacío de 6 Pa, aplicando un presión uniaxial de 50 MPa, con una velocidad de calentamiento de 133°C·min<sup>-1</sup> hasta 1400°C, 75°C·min<sup>-1</sup> de 1400°C a 1525°C, 50°C·min<sup>-1</sup> de 1525°C a 1575°C, 25°C·min<sup>-1</sup> de 1575°C a 1600°C y una corriente continua pulsada de 4 voltios y 1500 amperios.

En este sentido, y aunque las rampas de velocidad de calentamiento descritas en la presente invención están diseñadas para el nitruro de silicio, podrían ser trasladables por un experto en la materia, a un procedimiento de fabricación de compuestos cerámicos que requieran temperaturas de sinterización similares a las utilizadas en la invención, por ejemplo para fabricar compuestos cerámicos de nitruro de silicio con otro tipo de aditivos o materiales basados en carburo de silicio. Además, la idea de dispersar cada componente individualmente (etapas a) y b)) y luego juntarlas (etapa c) puede aplicarse a estos otros procedimientos.

Finalmente, otro aspecto de la invención lo constituye el uso del material compuesto de la invención para la fabricación de herramientas, dispositivos o cualquier tipo de elemento que requiera un buen comportamiento termomecánico y tribológico, por ejemplo, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, para la fabricación de herramientas de corte o en componentes antidesgaste, por ejemplo, válvulas, rodamientos y cojinetes.

## DESCRIPCIÓN DE LOS FIGURAS

10 La **Figura 1** corresponde a una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura de un material compuesto de nitruro de silicio conteniendo un 5,3% en volumen de nanotubos de carbono de multipared. El material compuesto ha sido sinterizado mediante descarga eléctrica a 1600°C durante 5 minutos, con una atmósfera de vacío de 6 Pa, y  
15 aplicando una presión uniaxial de 50 MPa.

La **Figura 2** muestra los espectros de micro-Raman de los nanotubos de carbono de multipared originales y de los materiales compuestos de nitruro de silicio conteniendo un 5,3% y un 10% en volumen de nanotubos de carbono de  
20 multipared. Los espectros muestran los tres picos característicos correspondientes a las bandas D, G y G'. Los materiales compuestos han sido sinterizados mediante descarga eléctrica a 1600 °C, durante 5 minutos, con una atmósfera de vacío de 6 Pa, y aplicando una presión uniaxial de 50 MPa.

25 La **Figura 3** corresponde a una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura de un material compuesto de nitruro de silicio conteniendo un 10% en volumen de nanotubos de carbono de multipared. El material compuesto ha sido sinterizado mediante descarga eléctrica a 1600°C durante 5 minutos, con una atmósfera de vacío de 6 Pa, y  
30 aplicando una presión uniaxial de 50 MPa.



## EJEMPLO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

### **Ejemplo 1.- Material cerámico compuesto con nanotubos de carbono de pared múltiple del 5,3% en volumen.**

5

Se añaden 120 mg de nanotubos de carbono de multipared (Nanolab, Inc, EE.UU.) de una pureza del 95%, un diámetro medio de 30 nm y una longitud de entre 1 a 5  $\mu\text{m}$  a 300 ml de etanol, lo cual constituye una relación de concentración de  $0,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . La suspensión es sonicada en un baño de ultrasonidos de 40 kHz durante 1 h.

Los polvos de nitruro de silicio de partida (grado SN-E10, UBE Industries, Japón) presentan un tamaño medio de partícula de  $0,5 \mu\text{m}$  y un contenido en fase alfa superior al 95%. El óxido de aluminio (SM8, Baikowski Chimie, Francia) y el óxido de itrio (Grado C, H. C. Starck GmbH & Co., Alemania), empleados como aditivos de sinterización, presentan un tamaño medio de partícula de  $0,3 \mu\text{m}$  y  $0,9 \mu\text{m}$  y purezas del 99.99% y 99.95%, respectivamente. Así, 3600 mg de nitruro de silicio, 80 mg de óxido de aluminio (2% en peso) y 200 mg de óxido de itrio (5% en peso) se molieron en un molino de atrición durante 2 h el cual contenía 150 ml de etanol y 70 mg de bolas de nitruro de silicio para evitar contaminaciones de otros productos.

Ambas suspensiones han sido mezcladas con un agitador de aspas a 200 rpm durante 1 h, siendo sonicada la suspensión resultante al mismo tiempo en un baño de ultrasonidos de 40 kHz. El contenido de los nanotubos de carbono de pared múltiple en el material compuesto ha sido del 5,3% en volumen. El etanol de la suspensión dispersa ha sido evaporado usando un rotavapor a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h, y la pasta cerámica ha sido secada en una estufa a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h. La pasta seca ha sido tamizada a través de una malla con un tamaño de poro de  $63 \mu\text{m}$ .

Se han colocado 3 g de la mezcla de polvos de CNTs/nitruro de silicio en el interior de un troquel de grafito de 20 mm de diámetro interior y éste a su vez se ha colocado dentro de la cámara del equipo de sinterización mediante descarga eléctrica (Dr Sinter, SPS-510CE, Japón). Los ensayos de sinterización se han realizado a 1600 °C durante 5 min, en una atmósfera de vacío de 6 Pa y aplicando un presión uniaxial de 50 MPa. La velocidad de calentamiento ha sido de 133 °C·min<sup>-1</sup> hasta 1400°C, 75 °C·min<sup>-1</sup> de 1400°C a 1525°C, 50°C·min<sup>-1</sup> de 1525°C a 1575°C, 25°C·min<sup>-1</sup> de 1575°C a 1600°C. La corriente continua pulsada ha sido de 4 voltios y 1500 amperios. El control de temperatura se realiza con un pirómetro, teniendo cuidado de que las lentes del pirómetro estén alineadas con el correspondiente orificio del centro de la camisa de grafito durante todo el ciclo térmico.

La densidad del material cerámico compuesto de la invención así obtenido ha sido medida mediante picnometría en helio. La presencia de nanotubos de carbono en las muestras densas ha sido confirmada mediante espectroscopía de micro-Raman (Modelo inVia, Renishaw, Reino Unido) empleando un láser con una longitud de onda de 514,5 nm. La caracterización microestructural ha sido realizada en la superficie de fractura de las muestras empleando un microscopio electrónico de emisión de barrido (Hitachi 5700, Japón).

El material cerámico compuesto de la invención presenta una densidad de 3,18 g·cm<sup>-3</sup>, lo que corresponde a la completa densificación de la matriz. La Figura 1 corresponde a la superficie de fractura del material compuesto, donde destaca la excelente dispersión de los nanotubos de carbono de multipared dentro del material compuesto. Además, la ausencia de degradación de estos nanotubos después del proceso de sinterización ha sido confirmada tanto por las observaciones realizadas con el microscopio electrónico (Fig. 1) como a partir de los espectros de micro-Raman entre los nanotubos originales y el material compuesto (Fig. 2) donde se aprecian las mismas bandas (D, G y G') y una relación de intensidades entre ellas similares.

**Ejemplo 2.- Material cerámico compuesto con nanotubos de carbono de pared múltiple del 10% en volumen.**

Se añaden 200 mg de nanotubos de carbono de multipared (Nanolab, Inc, EE.UU.) de una pureza del 95%, un diámetro medio de 30 nm y una longitud de entre 1 a 5  $\mu\text{m}$  a 500 ml de etanol, lo cual constituye una relación de concentración de  $0,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . La suspensión es sonicada en un baño de ultrasonidos de 40 kHz durante 1 hora.

Los polvos de nitruro de silicio de partida (grado SN-E10, UBE Industries, Japón) presentan un tamaño medio de partícula de  $0,5 \mu\text{m}$  y un contenido en fase alfa superior al 95%. El óxido de aluminio (SM8, Baikowski Chimie, Francia) y el óxido de itrio (Grado C, H. C. Starck GmbH & Co., Alemania), empleados como aditivos de sinterización, presentan un tamaño medio de partícula de  $0,3 \mu\text{m}$  y  $0,9 \mu\text{m}$  y purezas del 99.99% y 99.95%, respectivamente. Así, 3520 mg de nitruro de silicio, 80 mg de óxido de aluminio (2% en peso) y 200 mg de óxido de itrio (5% en peso) se molieron en un molino de atrición durante 2 horas el cual contenía 150 ml de etanol y 70 mg de bolas de nitruro de silicio para evitar contaminaciones de otros productos.

Ambas suspensiones se mezclaron con un agitador de aspas a 200 rpm durante 1 horas, siendo sonicada la suspensión resultante al mismo tiempo en un baño de ultrasonidos de 40 kHz. El contenido de los nanotubos de carbono de pared múltiple en el material compuesto fue del 5,3% en volumen. El etanol de la suspensión dispersa se evaporó usando un rotavapor a  $90^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas, y la pasta cerámica ha sido secada en una estufa a  $120^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas. La pasta seca fue tamizada a través de una malla con un tamaño de poro de  $63 \mu\text{m}$ .

Se colocaron 3 g de la mezcla de polvos de CNTs/nitruro de silicio en el interior de un troquel de grafito de 20 mm de diámetro interior y éste a su vez se colocó dentro de la cámara del equipo de sinterización mediante descarga

eléctrica (Dr Sinter, SPS-510CE, Japón). Los ensayos de sinterización se realizaron a 1600°C durante 5 min, en una atmósfera de vacío de 6 Pa y aplicando un presión uniaxial de 50 MPa. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 133°C·min<sup>-1</sup> hasta 1400°C, 75 °C·min<sup>-1</sup> de 1400°C a 1525°C, 50°C·min<sup>-1</sup> de 1525°C a 1575°C, 25°C·min<sup>-1</sup> de 1575°C a 1600°C. La corriente continua pulsada fue de 4 voltios y 1500 amperios. El control de temperatura se realizó con un pirómetro, teniendo cuidado de que las lentes del pirómetro estén alineadas con el correspondiente orificio del centro de la camisa de grafito durante todo el ciclo térmico.

10

La densidad del material cerámico compuesto de la invención así obtenido fue medida mediante picnometría en helio. La presencia de nanotubos de carbono en las muestras densas fue confirmada mediante espectroscopía de micro-Raman (Modelo inVia, Renishaw, Reino Unido) empleando un láser con una longitud de onda de 514,5 nm. La caracterización microestructural fue realizada en la superficie de fractura de las muestras empleando un microscopio electrónico de emisión de barrido (Hitachi 5700, Japón).

15

El material cerámico compuesto de la invención presentó una densidad de 3,15 g·cm<sup>-3</sup>, lo que corresponde a la completa densificación de la matriz. La Figura 3 corresponde a la superficie de fractura del material compuesto, donde destaca la excelente dispersión de los nanotubos de carbono de multipared dentro del material compuesto. Además, la ausencia de degradación de estos nanotubos después del proceso de sinterización ha sido confirmada tanto por las observaciones realizadas con el microscopio electrónico (Fig. 3) como a partir de los espectros de micro-Raman entre los nanotubos originales y el material compuesto (Fig. 2) donde se aprecian las mismas bandas (D, G y G') y una relación de intensidades entre ellas similares.

25

## REIVINDICACIONES

- 1.- Material cerámico compuesto de nitruro de silicio caracterizado porque está constituido por una matriz densa, preferentemente con una densidad mayor de  $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , más preferentemente, mayor de  $3,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , sin poros de nitruro de silicio (fase continua) y porque comprende nanotubos de carbono (CNTs) (fase reforzante o discontinua) uniformemente dispersos en el seno de dicha matriz y no degradados.
- 2.- Material cerámico según la reivindicación 1 caracterizado porque el nanotubo se selecciona del siguiente grupo: nanotubos de pared sencilla, de pared doble y de multipared (SWNTs, DWNTs y MWNTs, respectivamente), y combinaciones de ellos.
- 3.- Material cerámico según la reivindicación 1 caracterizado porque los nanotubos varían entre 0,5 y 15% en volumen del material, preferentemente entre 1 y 10% en volumen.
- 4.- Material cerámico según la reivindicación 1 caracterizado porque comprende además aditivos de sinterización como máximo, mezcla de los aditivos, un 10% en peso del material.
- 5.- Material cerámico según la reivindicación 4 caracterizado porque los aditivos de sinterización son óxido de aluminio y óxido de itrio, entre 1 a 5% en peso y entre 2 a 8% en peso, respectivamente.
- 6.- Procedimiento de elaboración del material cerámico según las reivindicaciones 1 a la 5 caracterizado porque comprende los siguientes pasos:
- a) preparación de una suspensión de nanotubos de carbono (CNTs) y dispersión de los mismos en etanol con una relación de concentración entre 0,3

y  $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , preferentemente  $0,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , empleando un baño de ultrasonidos, preferentemente, a 40 kHz durante 1 hora;

5 b) preparación y dispersión de una suspensión en etanol de los polvos de nitruro de silicio mediante molienda de atrición en etanol y con bolas de nitruro de silicio, de los polvos de nitruro de silicio junto con los óxidos de aluminio y de itrio, empleados como aditivos de sinterización, preferentemente, durante 2 horas;

10 c) mezclado de las suspensiones (a) y (b) empleando, simultáneamente, agitación mecánica con un agitador, por ejemplo, de aspas a 200 rpm y sonicación en un baño de ultrasonidos, preferentemente, durante 1 hora;

15 d) evaporación del etanol de la suspensión dispersa (c) en un rotavapor, por ejemplo a  $90^{\circ}\text{C}$ , y posterior secado de la pasta compuesta de CNTs/nitruro de silicio en una estufa, preferentemente, a  $120^{\circ}\text{C}$ ;

e) tamizado de la mezcla de polvos CNTs/nitruro de silicio, por ejemplo, a través de una malla de tamaño de poro inferior a  $100 \mu\text{m}$ ; y

20 f) sinterización mediante descarga eléctrica en una atmósfera de vacío, preferentemente, entre 2 y 10 Pa, presiones uniaxiales, preferentemente, entre 30 y 50 MPa, una corriente continua pulsada, preferentemente, entre 0,5 y 5,0 voltios y entre 200 y 2000 amperios, y temperaturas, preferentemente, entre 25 1550 y  $1650^{\circ}\text{C}$ , empleando una rampa de velocidad de calentamiento decreciente gradual desde los  $133^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta los  $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , y con tiempos a la máxima temperatura entre 0,1 y 5 minutos.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque los polvos 30 de nitruro de silicio usados en b) tienen un tamaño medio de partícula entre  $0,05 \mu\text{m}$  y  $5,0 \mu\text{m}$ , y un contenido de fase alfa entre 0,1 y 100%.

- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque los nanotubos de carbono de a) utilizados pertenecen al siguiente grupo; nanotubos de carbono de pared sencilla, de doble pared y de pared múltiple, o combinaciones entre ellas.
- 5
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque los aditivos de sinterización pertenecen al siguiente grupo; óxidos de aluminio e itrio.
- 10
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9 caracterizado porque los aditivos de sinterización utilizados están constituidos por un 2% en peso de óxido de aluminio y un 5% en peso de óxido de itrio.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque la rampa de velocidad de calentamiento de f) hasta alcanzar la temperatura máxima,  $T_{max}$ , se lleva de la siguiente forma: a)  $133^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $1400^{\circ}\text{C}$ ; b) de  $1400^{\circ}\text{C}$  hasta  $T_{max} - 75^{\circ}\text{C}$  a  $75^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; c) de  $T_{max} - 75^{\circ}\text{C}$  hasta  $T_{max} - 25^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; d) de  $T_{max} - 25^{\circ}\text{C}$  hasta  $T_{max}$  a  $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- 15
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque la fase de sinterización de f) se realiza a  $1600^{\circ}\text{C}$  durante 5 min, en una atmósfera de vacío de 6 Pa, aplicando un presión uniaxial de 50 MPa, con una velocidad de calentamiento de  $133^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $1400^{\circ}\text{C}$ ,  $75^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $1400^{\circ}\text{C}$  a  $1525^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $1525^{\circ}\text{C}$  a  $1575^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $1575^{\circ}\text{C}$  a  $1600^{\circ}\text{C}$  y una corriente continua pulsada de 4 voltios y 1500 amperios.
- 20
- 25
- 13.- Uso del material compuesto según las reivindicaciones 1 a la 5 para la fabricación de herramientas, dispositivos o cualquier tipo de elementos que requieran un buen comportamiento termomecánico y tribológico.

14.- Uso según la reivindicación 13 caracterizado porque la herramienta consiste en una herramienta de corte o en componentes antidesgaste, por ejemplo, válvulas, rodamientos y cojinetes.

5

10

15

20

25

30



Fig 1

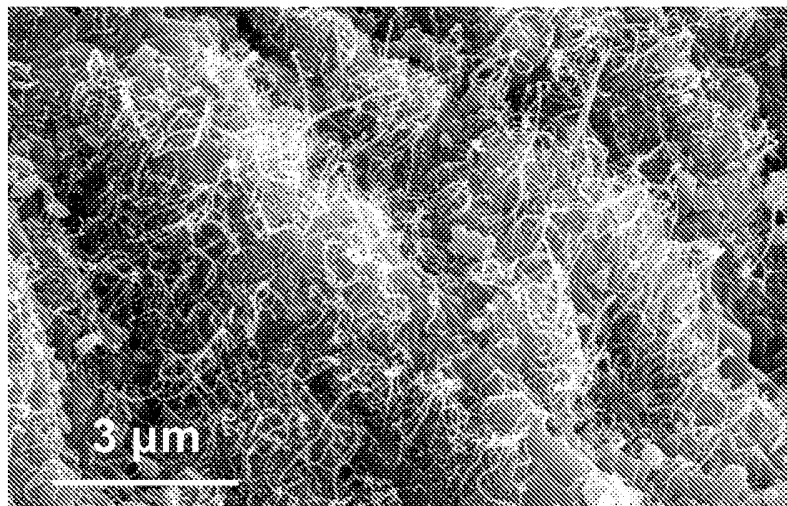
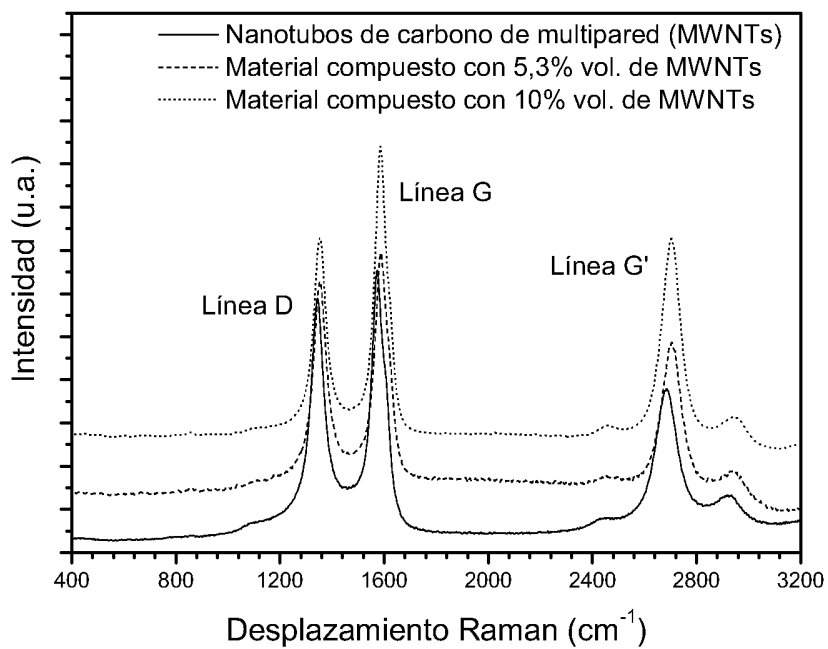
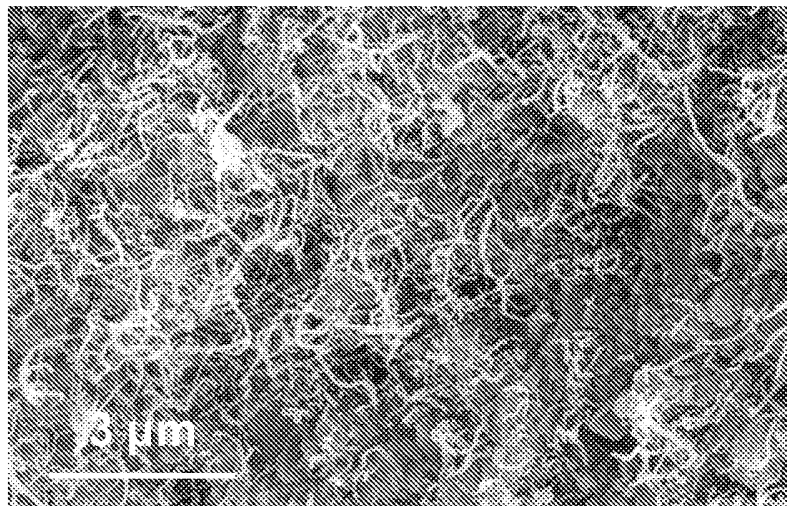


Fig 2



**Fig 3**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ ES 2009/070074

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES,EPODOC,WPI,XPESP,NPL,HCAPLUS,ISI-WEB

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BALÁZSI, CS. ET AL "Processing of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites by spark plasma sintering." Composites Science and Technology 10-12-2004 Vol.65, pages 727-733; the whole document.	1-5,13,14
X	BALÁZSI, CS. ET AL "NOVEL SILICON NITRIDE-CARBON NANOTUBE COMPOSITES" Powder Metallurgy Progress 2006 Vol. 6, Nº. 2, pages 80-87; the whole document.	1-5,13,14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 2009 (17.07.2009)

Date of mailing of the international search report

**(16/07/09)**

Name and mailing address of the ISA/  
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.  
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

V. Balmaseda Valencia

Telephone No. +34 91 349 30 48

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2009/070074

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BALÁZSI, CS. ET AL "Application of carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements" Current Applied Physics 15-08-2005 Vol. 6, pages 124-130; the whole document.	1-5,13,14 6-12
A	BALÁZSI, CS. ET AL "Structural characterization of Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -carbon nanotube interfaces by transmission electron microscopy" Composites Science and Technology 24-11-2007 Vol. 68, pages 1596-1599; the whole document.	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/070074

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C04B 35/584* (2006.01)

*C04B 35/626* (2006.01)

*C04B 35/64* (2006.01)

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional Nº  
PCT/ ES 2009/070074

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

**C04B**

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

**INVENES,EPODOC,WPI,XPESP,NPL,HCAPLUS,ISI-WEB**

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones Nº
X	BALÁZSI, CS. ET AL "Processing of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites by spark plasma sintering." Composites Science and Technology 10-12-2004 Vol.65, páginas 727-733; todo el documento.	1-5,13,14
X	BALÁZSI, CS. ET AL "NOVEL SILICON NITRIDE-CARBON NANOTUBE COMPOSITES" Powder Metallurgy Progress 2006 Vol. 6, Nº. 2, páginas 80-87; todo el documento.	1-5,13,14

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.
“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

17 Julio 2009 (17.07.2009)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

**16 DE JULIO DE 2009 (16/07/09)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.  
Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

**V. Balmaseda Valencia**

Nº de teléfono +34 91 349 30 48

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/070074

C (continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	BALÁZSI, CS. ET AL "Application of carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements" Current Applied Physics 15-08-2005 Vol. 6, páginas 124-130; todo el documento.	1-5,13,14 6-12
A	BALÁZSI, CS. ET AL "Structural characterization of Si3N4-carbon nanotube interfaces by transmission electron microscopy" Composites Science and Technology 24-11-2007 Vol. 68, páginas 1596-1599; todo el documento.	

**CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD**

***C04B 35/584*** (2006.01)

***C04B 35/626*** (2006.01)

***C04B 35/64*** (2006.01)