

(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 2011/073483 A1

(43) Fecha de publicación internacional
23 de junio de 2011 (23.06.2011)

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 35/19 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
C04B 38/00 (2006.01) C01B 31/00 (2006.01)

(Asturias) (ES). FERNÁNDEZ VALDES, Adolfo [ES/ES]; Fundación ITMA, Parque Tecnológico de Asturias, E-33428 Coruña - Llanera (Asturias) (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2010/070827

(74) Mandatario: PONS ARIÑO, Ángel; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:
14 de diciembre de 2010 (14.12.2010)

(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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 200931176
16 de diciembre de 2009 (16.12.2009) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (50%) [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MATERIALES DE ASTURIAS (ITMA) (50%) [ES/ES]; Parque Tecnológico de Asturias, E-33428 Coruña - Llanera (Asturias) (ES).

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
TORRECILLAS SAN MILLAN, Ramón [ES/ES]; Centro De Investigación De Nanomateriales Y Nanotecnología (CINN), C/ Francisco Pintado Fe, 26, E-33011 Oviedo (Asturias) (ES). GARCÍA MORENO, Olga [ES/ES]; Centro De Investigación De Nanomateriales Y Nanotecnología (CINN), C/ Francisco Pintado Fe, 26, E-33011 Oviedo (Asturias) (ES). BORRELL TOMÁS, María Amparo [ES/ES]; Centro De Investigación De Nanomateriales Y Nanotecnología (CINN), C/ Francisco Pintado Fe, 26, E-33011 Oviedo

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: COMPOSITE MATERIAL OF ELECTROCONDUCTOR HAVING CONTROLLED COEFFICIENT OF THERMAL EXPANSION

(54) Título : MATERIAL COMPUESTO DE ELECTROCONDUCTOR CON COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA CONTROLADO

(57) Abstract: The present invention relates to a composite material comprising a ceramic component characterised in having a negative thermal expansion coefficient, and carbon nanofilaments, to the procedure of the obtainment thereof and to the uses thereof as electroconductor in microelectronics, precision optics, aeronautics and aerospace.

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



WO 2011/073483 A1

MATERIAL COMPUESTO ELECTROCONDUCTOR CON COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA CONTROLADO

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

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

Los materiales con bajo coeficiente de expansión térmica (CTE) tienen un
amplio rango de aplicaciones en muy distintos campos. Este tipo de materiales
se requieren en muchos tipos de aparatos de precisión y de equipos de
15 instrumentación en sistemas de alta tecnología, en la industria de la
microelectrónica y la óptica de precisión. En resumen, en todas aquellas
aplicaciones en las que tenga que asegurarse la estabilidad dimensional, de
algún elemento de precisión con los cambios de temperatura, lo que hace
necesario disminuir el CTE de los materiales que conformen esos elementos.
20 El problema del desajuste en la expansión térmica en elementos fabricados con
distintos materiales puede también solventarse mediante el diseño de
composites con un CTE requerido (y homogéneo). El diseño de estos
materiales con CTE "a medida" se puede abordar mediante la combinación de
componentes con expansión positiva y negativa. Este diseño "a medida" del
25 CTE de los composites se puede llevar a cabo para diferentes temperaturas, de
tal manera que el campo de aplicación final de los componentes con CTE nulo
dependerá de que también se consigan el resto de características que la
funcionalidad concreta para esa aplicación requiera. La familia de cerámicas y
vitrocerámicas de aluminosilicatos de litio (LAS) y aluminosilicatos de magnesio
30 (cordierita) son frecuentemente usadas con este propósito en muchos campos
de aplicación, desde las vitrocerámicas para cocinas hasta espejos para
satélites. Algunas fases minerales de esta familia poseen CTE negativo lo que
permite su uso en composites con CTE controlado y a medida.

Frecuentemente, los materiales con CTE negativo tienen una resistencia a la fractura baja, ya que su negatividad es debida a una fuerte anisotropía entre las diferentes orientaciones cristalográficas, en las que en una de ellas se suele encontrar el comportamiento negativo y en las otras dos positivo. Esta anisotropía suele causar microfisuras que dan como resultado valores bajos en las propiedades mecánicas de estos materiales. Por lo tanto, la adición de fases cerámicas oxídicas/no oxídicas permite obtener materiales con propiedades mecánicas mejoradas. Estos materiales con CTE controlado son interesantes para aplicaciones en ingeniería, fotónica, electrónica y/o estructurales (Roy, R. et al., Annual Review of Materials Science, 1989, 19, 59-81).

La fase con expansión negativa en el sistema LAS es la β -eucryptita (LiAlSiO_4), debido a la gran expansión negativa en la dirección de uno de sus ejes cristalográficos. Las fases espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) y petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) tienen CTE próximos a cero. El método tradicional de fabricación de materiales con composición LAS es el procesado de vidrios para producir vitrocerámicas. Este método implica el conformado de vidrio para después aplicar un tratamiento térmico a temperaturas inferiores para la consecuente precipitación de fases LAS cristalinas y así controlar su CTE. En ocasiones este proceso produce materiales heterogéneos y, desde luego, al tratarse de un vidrio, sus propiedades mecánicas (rigidez y resistencia) no son suficientemente altas para muchas aplicaciones industriales, comparadas con otras cerámicas. Este es el caso de Zerodur[®] (comercializado por Schott) ampliamente utilizado en multitud de aplicaciones pero con valores de resistencia a la fractura demasiado bajos. Es necesaria pues una alternativa a las vitrocerámicas si se requieren mejores propiedades mecánicas. Existen otros materiales cerámicos con CTE próximo a cero e incluso negativo como la cordierita tal y como se describe en US4403017 o el Invar[®]. Una alternativa en la preparación de materiales con bajo CTE consiste en la adición de una segunda fase con coeficiente de expansión térmica positivo a un componente cerámico cuyo CTE es negativo, como en los casos US6953538, JP2007076949 o JP2002220277,

y la solicitud de la patente P200803530. Esta última opción es muy interesante ya que se puede ajustar tanto el valor del CTE como el resto de propiedades mediante la adición de las proporciones adecuadas de segundas fases en la matriz. Por otro lado, y teniendo en cuenta que las propiedades finales del material son consecuencia de la combinación de dos o más componentes, el principal problema de estos composites radica en conseguir controlar el valor del CTE para un amplio intervalo de temperaturas. Así, en US6953538, JP2007076949 o JP2002220277, los intervalos de temperatura en los cuales se consigue alta estabilidad dimensional son de unos 30-50 °C. En la solicitud de patente P200803530 se amplía el rango de temperatura para un valor de CTE próximo a cero.

En la patente P200803530 se emplean aluminosilicatos de magnesio (cordierita) y de litio. Se describe en la patente con número de solicitud P200803530 un método de síntesis de aluminosilicatos de litio a partir de caolín, carbonato de litio y precursores de sílice y alúmina en disolución mediante el cual pueden obtenerse cerámicas LAS con un CTE controlado y a la carta eligiendo diferentes composiciones dentro del diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Li}_2\text{O:SiO}_2$.

20

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

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

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

30

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 15 El cerámico oxídico o no oxídico se selecciona preferiblemente entre carburos, nitruros, boruros, óxidos de metal o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente el cerámico oxídico o no oxídico se selecciona de la lista que comprende: SiC, TiC, AlN, Si₃N₄, TiB₂, Al₂O₃, ZrO₂ y MgAl₂O₄.

- 20 El cerámico oxídico aún más preferiblemente es Al₂O₃ con un tamaño de grano de alúmina (Al₂O₃) más preferiblemente entre 20 y 1000 nm. Y en el caso de ser el cerámico no oxídico es más preferiblemente SiC, es aún más preferiblemente este carburo de silicio seleccionado con un tamaño de grano menor a 10 µm.

25

- Controlando la reactividad a alta temperatura entre las fases que componen el material compuesto (o composite), y controlando el CTE de los composites de tal manera que pueden crearse materiales cerámicos electroconductores con CTE, según la aplicación que se le desee otorgar al material, en un amplio
30 rango de temperaturas. Las ventajas de utilizar, por una parte, una fase electroconductora en estos composites radica en la posibilidad de obtener materiales con una conductividad eléctrica alta, manteniendo el CTE y la baja

densidad, por otra parte, las cerámicas oxídicas/no oxídicas, permiten obtener materiales con propiedades mecánicas mejoradas.

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

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

- a. Mezclado del componente cerámico con los nanofilamentos de carbono en un disolvente,
- b. secado de la mezcla obtenida en (a),
- 20 c. conformado del material obtenido en (b),
- d. sinterizado del material obtenido en (c).

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

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

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

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

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

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

10

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

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

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

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

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

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

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

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

La preparación se lleva a cabo mediante un proceso de fabricación sencillo, el cual se conforma y sinteriza en estado sólido mediante diferentes técnicas, evitando la formación de vidrios y, en consecuencia, consiguiendo unas propiedades mecánicas mejoradas.

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

La alternativa que se presenta en la presente invención es la obtención de materiales cerámicos que sean electroconductores con un coeficiente de expansión térmica controlado en un amplio rango de temperatura, lo que los

hace adaptables a multitud de aplicaciones debido a sus propiedades mecánicas, su baja densidad (o ligeros). Además, al ser conductores eléctricos, se abre la posibilidad de que estos materiales puedan ser mecanizados mediante técnicas de electroerosión para preparar conseguir obtener los
5 componentes con la forma deseada.

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

15 En definitiva, se usan estos materiales compuestos para la fabricación de componentes que requieran alta estabilidad dimensional, y más concretamente en la estructura de espejos en telescopios astronómicos y telescopios de rayos X en satélites, elementos ópticos en sondas de cometas, satélites
20 meteorológicos y microlitografías, espejos y monturas en giroscopios de anillo láser, indicadores de distancia en láser de resonancia, barras de medida y estándares en tecnologías de medidas de alta precisión, etc.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus
25 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
30 presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, en el que se muestra la composición utilizada en los ejemplos de realización.

5

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

10

EJEMPLOS

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

20 Ejemplo 1

Las materias primas de partida son:

- a) Polvo de LAS con la composición LiAlSiO_4 (composición A en la Figura 1) con tamaño medio de partícula de 1 μm y densidad 2,39 g/cm^3 .
- 25 b) Nanofibras de carbono, con diámetros del orden de 20-80 nm y densidad 1,97 g/cm^3 .
- c) Etanol anhidro (99,97% de pureza).

30 Se emplearon 700 g de LAS que fueron puestos en dispersión en 1400 g de etanol. A continuación se mezcla con una suspensión de 146.4 g de nanofibras de carbono en 2000 g de etanol. El conjunto se homogeniza mediante agitación mecánica durante 60 minutos y posteriormente se muele en molino de atrición

operando a 300 r.p.m durante 60 minutos más. La suspensión así preparada se seca mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto al tiempo que se recupera el etanol del proceso. La etapa de molienda permite preparar un polvo homogéneo y de tamaño nanométrico que mejora la densificación del material final.

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

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), módulo de Young (método de frecuencia de resonancia en un equipo Grindosonic), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos en un equipo INSTRON 8562), y coeficiente de dilatación térmica (dilatómetro marca NETZCH modelo DIL402C). Los valores correspondientes aparecen en la Tabla 1. La variación del coeficiente de expansión térmica con la temperatura se representa en la Figura 2.

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

Tabla 1: Resultados obtenidos de la caracterización del material compuesto de LAS y nanofibras de carbono, sinterizado por SPS.

Ejemplo 2

Las materias primas de partida son:

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

10 Se emplearon 900 g de cordierita que fueron puestos en dispersión en 1600 g de etanol. A continuación se mezcla con una suspensión de 21 g de nanofibras de carbono en 400 g de etanol. El conjunto se homogeniza mediante agitación mecánica durante 60 minutos y posteriormente se muele en molino de atrición operando a 300 r.p.m durante 60 minutos más. La suspensión así preparada se
15 seca mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto al tiempo que se recupera el etanol del proceso.

El producto seco se sometió a un proceso de conformado mediante prensado isostático en frío a 200 MPa. Se obtiene un material conformado que se
20 sinteriza en horno convencional en atmósfera de Argón a 1400°C , con una estancia de 120 minutos y rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), módulo de Young (método
25 de frecuencia de resonancia en un equipo Grindosonic), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos en un equipo INSTRON 8562), y coeficiente de dilatación térmica (dilatómetro marca NETZCH modelo DIL402C). Los valores correspondientes aparecen en la Tabla 2. La variación del coeficiente de expansión térmica con la temperatura se representa en la
30 Figura 2.

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

Tabla 2: Resultados obtenidos de la caracterización del material compuesto de cordierita y nanofibras de carbono, sinterizado en horno convencional.

5 Ejemplo 3

Las materias primas de partida son:

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

15

Se emplearon 600 g de LAS que fueron puestos en dispersión en 1300 g de etanol. A continuación se mezcla con una suspensión de 63 g de nanofibras de carbono en 1100 g de etanol y una suspensión de 143.8 g de n-SiC en 1000 g de etanol. El conjunto se homogeniza mediante agitación mecánica durante 60 minutos y posteriormente se muele en molino de atrición operando a 300 r.p.m

20 minutos y posteriormente se muele en molino de atrición operando a 300 r.p.m durante 60 minutos más. La suspensión así preparada se seca mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto al tiempo que se recupera el etanol del proceso.

25 El producto seco así obtenido se sometió a un proceso de conformado y sinterización mediante Hot-Press. Para ello, se introducen 30 gramos del

material en un molde de grafito de 50 mm de diámetro y se prensa uniaxialmente a 5 MPa. Seguidamente se lleva a cabo la sinterización aplicando una presión máxima de 35 MPa, con rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta 1150 °C y 120 minutos de estancia.

5

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), módulo de Young (método de frecuencia de resonancia en un equipo Grindosonic), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos en un equipo INSTRON 8562), y coeficiente de dilatación térmica (dilatómetro marca NETZCH modelo DIL402C). Los valores correspondientes aparecen en la Tabla 3. La variación del coeficiente de expansión térmica con la temperatura se representa en la Figura 2.

10

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

15 Tabla 3: Resultados obtenidos de la caracterización del material compuesto de LAS y nanofibras de carbono, sinterizado por Hot-Press.

Ejemplo 4

20 Las materias primas de partida son:

- a) Polvo de LAS con la composición LiAlSiO_4 (composición en la Figura 1) con tamaño medio de partícula de 1 μm y densidad 2,39 g/cm^3 .
- b) Nanofibras de carbono, con diámetros del orden de 20-80 nm y densidad 1,97 g/cm^3 .
- 25 c) Polvo de alúmina con tamaño medio de partícula inferior a 160 nm y densidad 3,93 g/cm^3 .

d) Etanol anhidro (99,97% de pureza)

Se emplearon 250 g de LAS que fueron puestos en dispersión en 800 g de etanol. A continuación se mezcla con una suspensión de 104.6 g de nanofibras de carbono en 1300 g de etanol y una suspensión de 411.2 g de Al_2O_3 en 1000 g de etanol. El conjunto se homogeniza mediante agitación mecánica durante 60 minutos y posteriormente se muele en molino de atrición operando a 300 r.p.m durante 60 minutos más. La suspensión así preparada se seca mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto al tiempo que se recupera el etanol del proceso.

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

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), módulo de Young (método de frecuencia de resonancia en un equipo Grindosonic), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos en un equipo INSTRON 8562), y coeficiente de dilatación térmica (dilatómetro marca NETZCH modelo DIL402C). Los valores correspondientes aparecen en la Tabla 4. La variación del coeficiente de expansión térmica con la temperatura se representa en la Figura 2.

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

5 Tabla 4: Resultados obtenidos de la caracterización del material compuesto de LAS y nanofibras de carbono, sinterizado mediante Spark Plasma Sintering (SPS).

REIVINDICACIONES

1. Material que comprende:
 - a. Un componente cerámico, y
 - b. nanofilamentos de carbono,donde dicho material está caracterizado por poseer un coeficiente de expansión térmico entre $-6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $6,01 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
2. Material según la reivindicación 1, caracterizado por contener además un cerámico oxídico o no oxídico en un porcentaje en volumen menor del 80%.
3. Material según la reivindicación 1, donde el componente cerámico se selecciona entre $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ o $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$.
4. Material según la reivindicación 3, donde el componente cerámico es β -eucryptita o cordierita.
5. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el componente cerámico tiene un porcentaje respecto con el material final, superior al 10% en volumen.
6. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los nanofilamentos de carbono son nanofibras de carbono.
7. Material según la reivindicación 6, donde las nanofibras de carbono, tienen un diámetro entre 20 y 80 nm.
8. Material según cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, donde las nanofibras de carbono tienen una relación longitud/diámetro mayor de 100.

9. Material según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde las nanofibras de carbono tienen una estructura grafitica mayor al 70%.
- 5 10. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el cerámico oxidico o no oxidico se selecciona entre carburos, nitruros, boruros, óxidos de metal o cualquiera de sus combinaciones.
- 10 11. Material según la reivindicación 10, donde el cerámico oxidico o no oxidico se selecciona de la lista que comprende: SiC, TiC, AlN, Si₃N₄, TiB₂, Al₂O₃, ZrO₂ y MgAl₂O₄.
12. Material según la reivindicación 11, donde el cerámico oxidico es Al₂O₃.
- 15 13. Material según la reivindicación 12, donde el Al₂O₃ tiene un tamaño de grano entre 20 y 1000 nm.
14. Material según la reivindicación 11, donde el cerámico no oxidico es SiC.
- 20 15. Material según la reivindicación 14, donde el SiC tiene un tamaño de grano menor a 10 µm.
16. Procedimiento de obtención del material según reivindicaciones 1 a 15 que comprende las etapas:
- 25 a. Mezclado del componente cerámico con los nanofilamentos en un disolvente,
b. secado de la mezcla obtenida en (a),
c. conformado del material obtenido en (b),
d. sinterizado del material obtenido en (c).
- 30 17. Procedimiento según la reivindicación 16, donde además en la etapa (a) se añade un cerámico oxidico o no oxidico.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 ó 17, donde el disolvente se selecciona entre agua, alcohol anhidro o cualquiera de sus combinaciones.
- 5 19. Procedimiento según la reivindicación 18, donde el alcohol anhidro, es etanol anhidro.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, donde el mezclado de la etapa (a) se realiza entre 100 y 400 r.p.m.
- 10 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, donde el secado de la etapa (b) se realiza por atomización.
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 21, donde el conformado de la etapa (c) se realiza por prensado isostático en frío o en caliente.
- 15 23. Procedimiento según la reivindicación 22, donde el prensado isostático en frío se realiza a presiones entre 100 y 400 MPa.
- 20 24. Procedimiento según la reivindicación 22, donde el prensado en caliente se realiza aplicando una tensión uniaxial entre 5 y 150 MPa, a una temperatura comprendida entre 900 y 1600°C, con una rampa de calentamiento entre 2 a 50°C/min, permaneciendo a esta temperatura durante 0,5 a 10 horas.
- 25 25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 24, donde el sinterizado de la etapa (d) se realiza a temperaturas entre 700 y 1600 °C.

30

26. Procedimiento según la reivindicación 25, donde la etapa (d) de sinterizado se realiza sin la aplicación de presión o aplicando presión uniaxial.
- 5 27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 ó 26, donde el sinterizado se realiza en atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 1100 y 1600 °C, con una rampa de calentamiento entre 2 y 10 °C/min, permaneciendo a esta temperatura durante 0,5 y 10 horas.
- 10 28. Procedimiento según la reivindicación 27, donde la atmósfera inerte es de argón.
- 15 29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 27 ó 28, donde además se realiza un enfriamiento posterior hasta los 900 °C mediante una rampa de entre 2 y 10 °C/min.
- 20 30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 ó 26, donde el sinterizado se realiza aplicando una presión uniaxial entre 5 y 150 MPa, a una temperatura comprendida entre 700 y 1600 °C, con una rampa de calentamiento de entre 2 y 300 °C/min, permaneciendo a esta temperatura durante un periodo entre 1 y 30 min.
- 25 31. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, como electroconductor y/o como material en la fabricación de componentes cerámicos con alta estabilidad dimensional.
- 30 32. Uso del material según la reivindicación 31, en la fabricación instrumento de medida de alta precisión, espejos para sistemas de observación espacial, escáneres de litografía óptica, holografía, instrumentación láser o disipadores de calor.

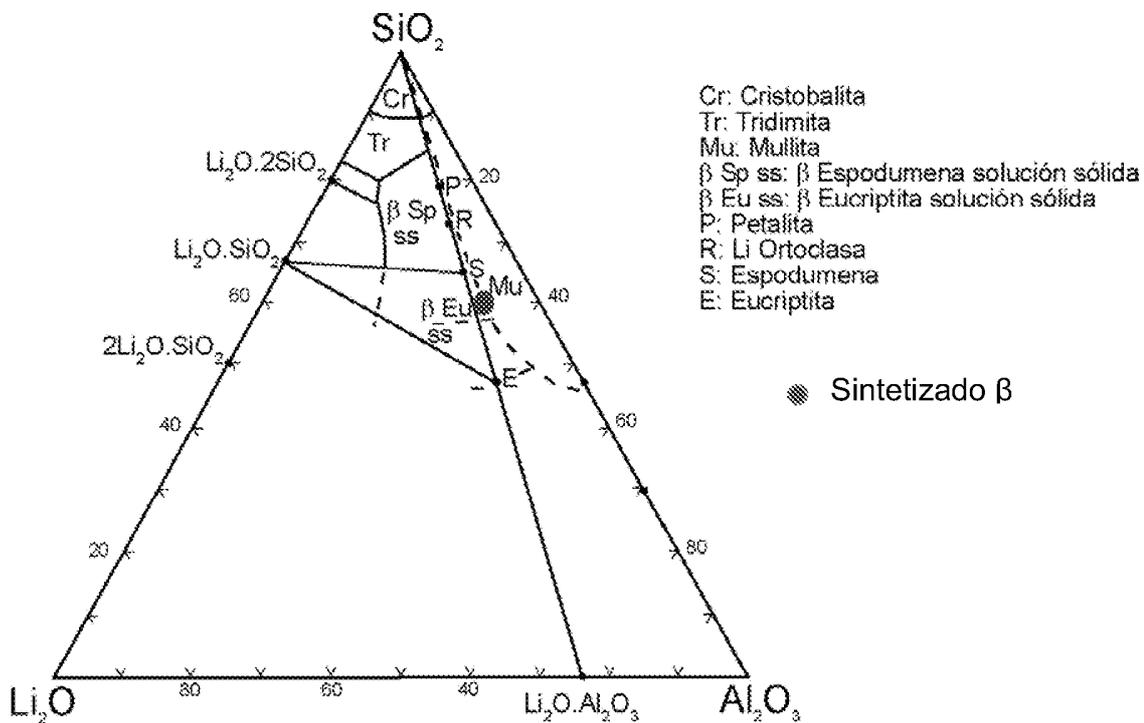


FIG. 1

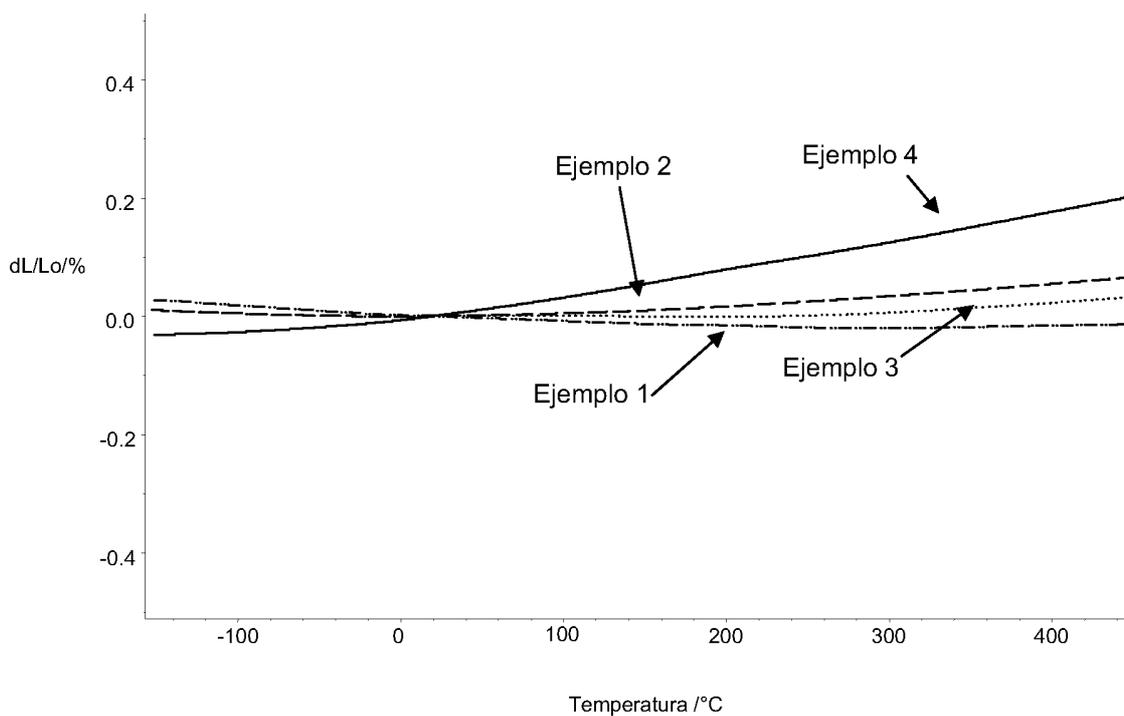


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2010/070827

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, B82Y, C01B

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)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DONGTAO JIANG ET AL. "Effect of sintering Temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-basednanocomposite" Scripta Materialia 2007 Vol.56 pag. 959-962; the whole document.	1,2,5-8,10-13,16,17-22,31,32
X	KEN HIROTA ET AL. "Fabrication of carbon nanofiber(CNF)-dispersed Al2O3 composites by pulsed electric-current pressure sintering and their mechanical and electrical properties" Journal of Materials Science 19-03-2007[online] Vol.42 pag. 4792-4800; paragraphs Experimental,Results and discussion.	1,2,5,6,10,11,16,17
A	JIN-ZHI LAO ET AL."Spark plasma sintered multiwall-carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites" Materials and Design 28-10-2009 [online] Vol.31S96-S100. Apartados 2,4.	1-32

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
29/04/2011

Date of mailing of the international search report
(17/05/2011)

Name and mailing address of the ISA/
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2010/070827

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KEN HIROTA ET AL. "Mechanical properties of Simultaneously synthesized and consolidated carbon nanofiber (CNF)-dispersed SiC composites by pulsed electric-current pressure sintering" Materials Science Engineering A 2007Vol.458 pag. 216-225; paragraph 4.	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2010/070827

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/19 (2006.01)

C04B38/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C01B31/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2010/070827

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, B82Y, C01B

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)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	DONGTAO JIANG ET AL. "Effect of sintering Temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite" Scripta Materialia 2007 Vol.56 pag. 959-962; todo el documento.	1,2,5-8,10-13,16,17-22,31,32
X	KEN HIROTA ET AL. "Fabrication of carbon nanofiber(CNF)-dispersed Al2O3 composites by pulsed electric-current pressure sintering and their mechanical and electrical properties" Journal of Materials Science 19-03-2007[online] Vol.42 pag. 4792-4800; apartados Experimental, Results and discussion.	1,2,5,6,10,11,16,17
A	JIN-ZHI LAO ET AL. "Spark plasma sintered multiwall carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites" Materials and Design 28-10-2009 [online] Vol.31S96-S100. Apartados 2,4.	1-32

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"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).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"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.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"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.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
29/04/2011

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
17 de mayo de 2011 (17/05/2011)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2010/070827

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	<p>KEN HIROTA ET AL. "Mechanical properties of Simultaneously synthesized and consolidated carbon nanofiber (CNF)-dispersed SiC composites by pulsed electric-current pressure sintering" Materials Science Engineering A 2007 Vol.458 pag. 216-225; apartado 4.</p>	1-32

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C04B35/19 (2006.01)

C04B38/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C01B31/00 (2006.01)