

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 109 193**

② Número de solicitud: 9600891

⑤ Int. Cl.⁶: C30B 21/04

C04B 35/488

C04B 35/653

C04B 35/80

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **19.04.96**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.98**

Fecha de concesión: **03.06.98**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.08.98**

⑯ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.08.98

⑰ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Fuente Leis, German de la;
Merino Rubio, Rosa Isabel;
Orera Clemente, Víctor Manuel y
Peña Torre, José Ignacio**

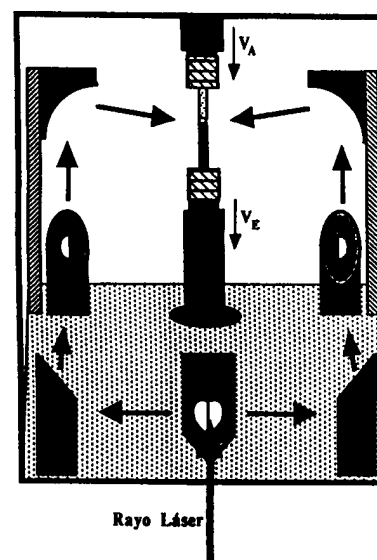
⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento de preparación y materiales conformados basados en compuestos eutécticos binarios o ternarios de circonia.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de preparación y materiales conformados basados en compuestos eutécticos binarios o ternarios de circonia.

La invención está relacionada con la preparación de materiales con estructuras eutécticas micrométricas basados en mezclas de óxidos, conformados con dimensiones mili y submilimétricas mediante fusión zonal por láser con diferentes sistemas ópticos de focalización y control de los haces de los láseres. Su utilización es en el sector de la producción y conservación de energía, como elementos calefactores, refractarios, cátodos para plasmas de aire, electrodos, en componentes para celdas de combustión, microsensores de gas oxígeno, etc.



ES 2 109 193 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Procedimiento de preparación y materiales conformados basados en compuestos eutécticos binarios o ternarios de Circonia.

Sector de la Técnica

La presente invención está relacionada con la preparación de materiales con estructuras eutécticas micrométricas basados en mezclas de óxidos, conformados con dimensiones mili y submilimétricas mediante fusión zonal por láser. Su utilización es en el sector de la producción y conservación de energía, como elementos calefactores, refractarios, cátodos para plasmas de aire, electrodos, en componentes para celdas de combustión, microsensores de gas oxígeno, etc.

Estado de la Técnica

Los compuestos basados en mezclas de óxidos y en particular cuando uno de ellos es el ZrO_2 (zirconas), son buenos conductores iónicos de oxígeno, de alto punto de fusión y muy resistentes al ataque químico, que se utilizan para producir tanto elementos resistivos como inductivos que trabajan a muy altas temperaturas, hasta por encima de $2400^\circ C$, en aire o en atmósferas oxidantes, se utilizan como electrolitos sólidos en celdas de combustión, bombas electroquímicas, en detectores de oxígeno para el control de motores de combustión y hornos, al ser buenos conductores y resistentes a la oxidación como elementos del cátodo en fuentes de plasma de aire, etc. También tienen utilidad como materiales refractarios en aislamientos térmicos y en piezas o utensilios que requieran una altísima resistencia bien a los ataques químicos o a la temperatura. [ver por ejemplo monografía sobre "Science and Technology of Circonia", editores A. H. Heuer and L.W. Hobbs en la serie Advances in Ceramics, Vol 3 The American Ceramic Society 1.981].

La mayor parte de los materiales basados en zirconas, utilizados hasta la fecha, son de YSZ (circona cúbica estabilizada con yttria) en forma de cerámicas, cuya tecnología de producción ha alcanzado prácticamente el grado óptimo de desarrollo y en la que no se prevén grandes avances en un plazo inmediato. Aunque el procesado cerámico es una tecnología relativamente barata y sencilla que permite realizar un enorme número de piezas diferentes, la utilización del material cerámico presenta ciertas dificultades debido a su porosidad y a sus malas propiedades mecánicas sobre todo cuando se pretenden hacer con el dispositivo de pequeñas dimensiones. Además, en el caso concreto de las zirconas, y debido a la baja movilidad de los poros, no existe un método cerámico que permita obtener piezas de baja porosidad de forma económica. La necesidad de acudir a técnicas de prensado en caliente con polvos de tamaño de grano submicrométrico encarece mucho el proceso de fabricación.

La resistencia a los choques térmicos y mecánicos de las cerámicas basadas en óxidos de zirconio se mejoran notablemente cuando se escoge una composición que permite transformar la solución de los óxidos componentes en una mezcla de circona tetragonal y cúbica, es decir en PSZ, circona estabilizada parcialmente. La PSZ tiene por otra parte el inconveniente de que se

envejece a altas temperaturas perdiendo sus propiedades mecánicas [D. L. Porter y A. H. Heuer "Microstructural Developpment in MgO Partially Stabilized Circonia", J. Am. Ceram. Soc., 62, 298 (1979)] por lo que solamente es de utilidad a temperaturas menores que $1200^\circ C$. Por otro lado los monocristales de zirconas, crecidos a partir del fundido, que presentan excelentes propiedades ópticas, conductoras y una gran dureza, son muy frágiles por lo que su utilización se limita prácticamente a joyería.

Un cambio radical en la filosofía de la producción de los materiales cerámicos ha surgido a raíz de la mejora en las técnicas de solidificación direccional. El hecho de partir de un fundido ha permitido además la producción de materiales eutécticos que en parte solucionan algunos de los problemas presentados por las cerámicas y los monocristales. La palabra eutéctico corresponde al menor punto de fusión posible de una mezcla y se usa para definir la reacción reversible isotérmica en la que un líquido se descompone en dos o más fases al enfriarse. Si se crece apropiadamente, el material eutéctico presenta baja porosidad (se parte de un fundido), estabilidad microestructural (hasta el punto de fusión de la mezcla) y buena conexión entre las diversas fases que se disponen en forma de láminas alternando cada uno de los compuestos e interconexas o en forma de fibras del compuesto minoritario en razón volumica embebido en una matriz del compuesto mayoritario. Esta especial disposición de la microestructura le confiere al material eutéctico entre otras, unas excelentes propiedades mecánicas.

Hasta ahora, la mayor parte de los estudios fundamentales sobre eutécticos han sido realizados en metales de bajo punto de fusión [ver por ejemplo "Fundamentals of solidification" de Kurz Fisher, Trans Tech Publications 1992]. Estos conocimientos son trasladables al caso mucho menos estudiado de materiales cerámicos de alto punto de fusión. En efecto, las técnicas para crecer eutécticos de cerámicos son en principio las mismas que para crecer monocristales a partir del fundido pero tratando de evitar en el caso del eutéctico, la convección y procurando además que la superficie líquido-sólido sea plana para que la microestructura quede ordenada y así se consiga alta resistencia mecánica a altas temperaturas [R.L. Ashbrook. "Directionally Solidified Ceramic Eutectics" J. Am. Ceram. Soc. 60,428 (1977)].

En concreto, para crecer eutécticos de zirconas se han utilizado las siguientes técnicas:

Fusión de zona flotante

Se funde mediante inducción, luz o resistencias una pequeña zona de una varilla y se desplaza la zona fundida a lo largo de la muestra. Con este método se consiguen gradientes térmicos altos y en consecuencia altas velocidades de crecimiento. Sobre otros procedimientos tiene la ventaja de no necesitar crisoles de ningún tipo y de permitir el conformado de varillas de diferente radio pero con el inconveniente de que es difícil alcanzar la temperatura y estabilidad necesarias para un buen crecimiento de materiales con alto punto de fusión. Se ha utilizado, por ejemplo, para crecer monocristales de circonia [T.Yamakawa,

N.Ishizawa, K.Uematsu, N.Mizutani y M.Kato, "Growth of Yttria Partially and Fully Stabilized Zirconia Crystals by Xenon Arc Image Floating Zone Method", Journal of Crystal Growth, 75, 623 (1986)] y también de eutécticos de circonia con bajo punto de fusión tales como ZrO_2-NiO , ZrO_2-MnO y $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$ [A. Revcolevschi, G. Dhallenne and D. Michel, "Interfaces in Directionally Solidified Oxide-Oxide Eutectics", Materials Science Forum 29,170 (1988)].

Crecimiento en crisol.

La carga se funde en un crisol y a continuación se provoca la pérdida de calor controlada para solidificar lentamente el fundido. Presenta la gran dificultad de necesitar crisol y velocidades de crecimiento relativamente lentas, así como de no permitir el conformado del material. Con diversas modificaciones de este método se han producido eutécticos de $ZrO_2-Nd_2O_3$, $ZrO_2-Dy_2O_3$, $ZrO_2-SM_2O_3$ [D.Michel, Y.Rouaux y M.Perez y Jorba, Mater. Sci., 15, 61 (1980)], y de ZrO_2-MgO y $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$ [D.Michel, L.Mazerolles y R.Portier: "Zirconia Ceramics" Vol. 6,45 Ed. S. Somiya (Uchida Rokakuho, Tokyo, 1984)].

Crecimiento por alimentación laminar con perfil definido (EFG).

En el fundido se sumerge una matriz metálica por la que el fundido pasa por capilaridad. Con esta técnica se consiguen conformados de piezas y velocidades de crecimiento relativamente altas. La necesidad de una matriz en contacto con el fundido limita la temperatura de fusión. Con matrices de Mo se han crecido tubos y cilindros de $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$ pero no parece factible que se pueda usar este método por encima de $2000^\circ C$ [V.A.Borodin, M.Yu. Starostin y T.N. Yalovets, Journal of Crystal Growth, 104, 148 (1990)].

En todos estos eutécticos se ha observado un gran incremento en las tensiones de ruptura, sobre todo en el límite de ruptura bajo flexión respecto a las del material cerámico convencional. La presencia de la microestructura eutéctica también mejora la tenacidad evitando la gran fragilidad de los monocristales.

Descripción de la Invención

Breve descripción de la invención

Un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de materiales eutécticos de óxidos de alto punto de fusión conformados sin la intervención de crisoles o matrices de ningún tipo. Otro objetivo es suministrar barras delgadas y fibras de circonia, con baja fragilidad y fuerte resistencia a los choques térmicos y mecánicos. Otros objetivos y ventajas del invento se describen a continuación o pueden deducirse obviamente de lo que sigue por alguien experto en el campo.

Los objetivos y ventajas de este invento radican esencialmente en el avanzado sistema de producción utilizado junto con el ensayo de composiciones del material ventajosas,

En concreto se propone un procedimiento para producir piezas de óxidos refractarios y conductores iónicos, con al menos una de las dimensiones pequeñas (fibras, láminas, etc.) consiguiendo así la miniaturización de los componentes pero manteniendo a la vez unas buenas propiedades térmicas y mecánicas. Estos objeti-

vos son difícilmente alcanzables mediante técnicas cerámicas debido a la existencia de fronteras de grano transversales, que deterioran el comportamiento mecánico de las piezas cuando se someten a esfuerzos a lo largo de sus dimensiones cortas y son también inalcanzables por los monocristales debido a su extrema fragilidad.

En comparación con otros métodos de producción de materiales eutécticos nuestro procedimiento presenta las siguientes ventajas:

- Permite producir eutécticos con muy alto punto de fusión (hasta más de $3200^\circ C$), sin la intervención de crisoles u otras piezas de distinto material, lo que evita también la contaminación causada por estos elementos extraños. Así superamos a los procedimientos basados en modificaciones de los métodos Bridgman o Czochralski o al crecimiento por flujo laminar que utilizan piezas de Mo.

- El haz del láser se puede focalizar en zonas muy pequeñas permitiendo crecer con facilidad fibras de diámetro pequeño de forma continua. Modificando la focalización del láser podemos variar el diámetro de las varillas, con lo que la pieza sale conformada sin necesidad de procesado posterior.

- Los altos gradientes térmicos conseguidos ($\approx 1000^\circ C/mm$) permiten una mayor velocidad de crecimiento que por los otros métodos convencionales ($20-50^\circ C/mm$ en el método Czochralski). Ello es muy favorable cuando se produce la evaporación de algún componente o cuando se quieren incorporar dopantes al material.

- Se pueden crecer materiales con una composición prácticamente invariante a lo largo de la pieza, ya que en el proceso se produce una alimentación continua de la carga. La cantidad de material de partida que se incorpora a la pieza es óptima.

En cuanto a los materiales producidos, la invención se basa en el descubrimiento de que las estructuras eutécticas ordenadas, confieren al material propiedades altamente anisotrópicas, de forma que permiten conservar algunas de las propiedades macroscópicas de interés, en concreto conductividades iónicas, propiedades ópticas, magnéticas, elásticas, etc., pero mejorando sensiblemente la tenacidad del material debido a la enorme cantidad de superficies de contacto que impiden la progresión de las fracturas. La utilidad de los materiales descubiertos es muy superior a la de las cerámicas y monocristales cuando se requiere miniaturización de las piezas.

Las aplicaciones más directas del invento se derivan de la producción de hilos o varillas de un material que es muy resistente a la temperatura, al ataque químico y a los choques mecánicos y térmicos. Se puede utilizar como material estructural para piezas y herramientas de pequeño tamaño, para fibras de refuerzo de matrices, etc. Debido a sus propiedades electrónicas y ópticas se puede utilizar en elementos calefactores para hornos, cátodos de antorchas de plasma de aire, pilas de combustible, minisensores de oxígeno, dispositivos ópticos, etc.

Descripción detallada de la invención,

Todas las composiciones, porcentajes, magnitudes y proporciones se dan en base a medidas

precisas, a menos que se establezcan en el texto sus limitaciones o que resulten obvias a cualquier experto en el tema.

A continuación se da una descripción detallada del método de producción de eutécticos basados en circonia.

Las fibras producidas por solidificación direccional se crecieron mediante la técnica de la fusión zonal por láser, a partir de preformas cerámicas producidas mediante métodos de síntesis cerámica convencionales, tales como prensado en frío y sinterizado. Una vez preparadas, se determinó la composición de la preforma, mediante difractogramas de rayos X.

El sistema de fusión zonal por láser consta preferentemente de un láser de CO_2 de al menos 250 W y $10.6 \mu\text{m}$ de longitud de onda añadiéndole en algunos casos un láser de Nd:YAG ($1.06 \mu\text{m}$) y un pequeño horno para recocido de la pieza "in situ" ($900\text{-}1000^\circ\text{C}$). Los sistemas que producen la fusión de la cerámica suministran una radiación con alta estabilidad en la potencia y se adaptan a una cámara que permite trabajar al menos bajo condiciones de vacío, presión y en cualquier tipo de atmósfera. Tanto la semilla como el precursor cerámico (alimentación de la carga) se sujetan preferentemente a unas mordazas solidarias en unos ejes que permiten rotación y desplazamiento vertical. Los movimientos de ambos ejes se controlan independientemente mediante un controlador. El proceso de crecimiento se dirige, por ejemplo, con una cámara de CCD, conectada al microscopio óptico lo que permite ver el proceso en un monitor.

De los diferentes sistemas ópticos de focalización y control de los haces de los láseres diseñados, contruidos y probados. Las configuraciones que hasta la fecha han dado mejores resultados, son tales como la esquematizada en la figura 1 a). El haz del láser (cuyo recorrido se marca por flechas en la figura) incide sobre la arista de un prisma perfectamente alineado de forma que se desdobra en dos haces de igual potencia que se transportan mediante espejos para hacerlos incidir sobre unos espejos parabólicos, que a su vez los focalizan, haciéndolos incidir casi perpendicularmente al eje del cilindro de la barra cerámica de alimentación, que se desplaza verticalmente con una velocidad V_A . Del fundido se estira la fibra con una velocidad V_E , que puede ser igual o mayor que la velocidad de alimentación. Los espejos son de cobre pulido y refrigerados por agua. Las velocidades de alimentación y estirado entre 1 y 120 mm/h y la de rotación entre 0 y 30 r.p.m.

También se han diseñado y construido otras configuraciones de los espejos, tales como una que divide el haz incidente en tres haces equienergéticos, o la que produce un anillo de luz utilizando como separador de haz un reflexi-cono.

En la figura 1 b) se detalla esquemáticamente el procedimiento. El haz láser focalizado "A" funde la parte inferior de la barra de alimentación de material precursor "B". La semilla "D" se inserta en el fundido "C" el tiempo suficiente para permitir la nucleación de colonias de cristales, que actuarán como semillas en el crecimiento y entonces se procede al desplazamiento simultáneo de ambos ejes "F" y "G". El ritmo de alimen-

tación de la carga y la velocidad de estiramiento se controlan de forma que la zona fundida "E" sea estable y mantenga un volumen constante. La zona fundida se desplaza a lo largo de la longitud de la barra con una velocidad que dependerá de las propiedades del material, del diámetro que se pretende conseguir y de si el fundido es puro o dopado. El sistema admite rotación de la carga y de la semilla con distintas velocidades angulares ω y ω' y distintos sentidos de giro.

Se han probado diferentes compuestos, que describiremos a continuación, en diferentes condiciones de crecimiento variando la atmósfera, la velocidad de alimentación de la fibra, rotación de la semilla, del precursor o de ambos. Un buen crecimiento y una buena alineación de las estructuras eutécticas requiere una zona fundida pequeña, fuertes gradientes térmicos y una interfase de solidificación estable y plana. Para ello se necesita una perfecta alineación y focalización de los láseres. Con este procedimiento hemos crecido fibras de hasta 2 mm de diámetro y al menos 20 mm de longitud con velocidades típicas de entre 10 y 120 mm/h.

El procedimiento ha permitido crecer fibras de materiales con punto de fusión hasta de 2550°C , caso de la mezcla 25 %mol MgO -75 %mol ZrO_2 o 10 %mol Y_2O_3 -90 %mol ZrO_2 . Ello nos indica que el procedimiento es muy idóneo para crecer fibras de materiales con alto punto de fusión. Los materiales presentan excelente transparencia óptica pero son muy frágiles. En cuanto a composiciones eutécticas se ha crecido entre otras la composición 40 %mol CaO -60 %mol ZrO_2 con punto de fusión 2200°C . Las fibras son en estos casos traslúcidas pero admiten choques térmicos muy intensos y choques mecánicos. Con objeto de poder establecer una comparación de las propiedades macroscópicas con las del compuesto no eutéctico, también se han crecido mediante el mismo método fibras transparentes de composición 20 %mol CaO -80 %mol ZrO_2 con punto de fusión 2400°C . Otras composiciones no eutécticas y eutécticas tales como MgO - ZrO_2 , MgO - Al_2O_3 - ZrO_2 , CaO - Al_2O_3 - ZrO_2 y MgO - CaO - ZrO_2 han sido también crecidas por este método.

Una vez crecidas las fibras han sido caracterizadas entre otras mediante las siguientes técnicas:

La microestructura de las fibras ha sido analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio JEOL JSM 6400 dotado de un analizador eXL-10 de LINK ANALYTICAL para realizar espectros de energía de rayos X dispersados (EDX). La técnica de la espectroscopía Raman, ha servido para determinar la naturaleza de las distintas fases encontradas en los materiales. Los espectros Raman se han medido en un espectrómetro DILOR XY, excitando con un laser de Ar^+ COHERENT INNOVA 200 y utilizando a veces microsonda (x100). La conductividad eléctrica ha sido medida en muestras de 2 mm de longitud cortadas de las fibras crecidas por LFZ. Se depositaron electrodos de solución coloidal de Pt curados a 1000°C , a los que se sujetaban los contactos de Pt mediante presión. Las medidas fueron realizadas con un analizador de impedancias SOLARTRON 1260 desde temperatura ambiente hasta 900°C , colocando la muestra

dentro de una celda de cuarzo situada a su vez en el centro de un horno eléctrico tubular.

A altas temperaturas, los materiales óxidos presentan comportamiento plástico previo a la ruptura por lo que su límite elástico puede medirse. Ello se ha llevado a cabo con una máquina de medidas mecánicas de la firma INSTRON Corp., en muestras de 6 mm x 1 mm² cortadas y pulidas con caras opuestas paralelas. La velocidad de aplicación de la tensión inicial era $\epsilon = 4 \times 10^{-5} \text{S}^{-1}$. La dilatación térmica de las muestras se ha medido entre temperatura ambiente y 1000°C mediante un analizador METTLER TMA 40.

Los resultados de las caracterizaciones llevadas a cabo nos permiten obtener las conclusiones siguientes:

- A diferencia de las composiciones no eutécticas, las fibras de material eutéctico presentan una gran resistencia a los choques térmicos y mecánicos, lo que les hace susceptibles de ser aplicadas en dispositivos e instrumentos de alta temperatura (límite en el punto de fusión del eutéctico).

- La microestructura del material eutéctico estudiada por microscopía de barrido y microanálisis consiste en láminas o fibrillas paralelas a la dirección de crecimiento, de tamaño del orden de unas pocas micras y composición correspondiendo alternativamente a cada uno de los compuestos que forman la mezcla eutéctica. La espectroscopía Raman está de acuerdo con esta interpretación. Esta estructura confiere gran tenacidad al material. Las medidas de dilatación térmica y del límite elástico dan resultados similares a las del material cristalino. La conductividad a alta temperatura es un poco peor que la del compuesto no eutéctico como corresponde a un material que en nuestro caso es una mezcla de aislante y conductor, pero queda perfectamente dentro de los límites de lo que se considera un buen conductor iónico ($\sigma \approx 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 1000°C).

La anterior descripción de algunas de las características más relevantes de la invención han sido presentadas con el propósito de ayudar a su descripción e ilustración. No se ha intentado ser exhaustivo o limitar la invención a los detalles precisos que se han descrito. Es obvio que es posible hacer muchas modificaciones o variantes a la luz de los detalles anteriormente descritos y basados en ellos. La descripción se ha escogido de forma que explique los principios de la invención y de sus posibles aplicaciones para permitir a cualquier experto en el tema utilizarla de forma apropiada bien en la forma descrita o bien después de realizar modificaciones que la adapten al uso deseado.

Explicación detallada de los dibujos.

Los dibujos y gráficos que se acompañan forman parte de las especificaciones, ilustran la invención y junto con la descripción sirven para explicar los principios básicos de la misma.

Fig.1a) es un esquema de la cámara de crecimiento en donde se muestra una de las posibles configuraciones de los espejos junto con los sistemas de alimentación y estirado. Se observa el camino recorrido por el haz láser hasta su focalización sobre la barra de alimentación.

Fig. 1b) es un esquema simplificado del proceso de obtención de la fibra a partir de un precursor cerámico. a) Mediante el haz láser "A" se funde el extremo del precursor "B" y se produce una gota "C" en la que se introduce la semilla "D" el tiempo suficiente como para que se inicie la nucleación de los cristalitos que actúan como semillas. b) Se procede al crecimiento de la fibra mediante estiramiento. La velocidad de estiramiento "G" y de alimentación "F" se controlan de forma que la zona fundida sea estable y mantenga un volumen constante. Tanto la fibra "E" como el precursor pueden mantenerse en rotación para que la distribución de calor sea uniforme.

Fig 2 muestra los espectros Raman realizados con un microscopio óptico correspondientes a las muestras de composición eutéctica y medidos a temperatura ambiente con una resolución espacial de 2 μm^2 . a) Corresponde a las zonas claras y es idéntico al observado en un monocristal de composición 30 %mol CaO-70 %mol ZrO₂ mientras que el b) que corresponde a las zonas oscuras comprende picos bien definidos debidos a cristales de CaZrO₃.

Fig 3 Corresponde a la curva de dilatación de una fibra de eutéctico 40 %mol CaO-60 % mol ZrO₂.

Fig 4 Muestra las medidas de la conductividad eléctrica en función de la inversa de la temperatura de medida para varias fibras crecidas por LFZ en nuestro laboratorio. La gráfica "A" corresponde a una fibra de composición no eutéctica 20 %mol CaO-80 %mol ZrO₂ y presenta valores para la conductividad idénticos a los del correspondiente monocristal. Los de los compuestos eutécticos 40 %mol CaO-60 %mol ZrO₂ dados en las curvas "B" son un poco menores, correspondiente cristal crecido por el método Skull.

Ejemplo de realización de la invención

A continuación vamos a referirnos en detalle a un caso paradigmático de la invención que va acompañado de los dibujos adjuntos. Como ejemplo describimos la producción y propiedades de una fibra del eutéctico 40 %mol CaO-60 %mol ZrO₂. La fibra fue crecida con láser de CO₂ a partir de una cerámica de la misma composición, producida por prensado en frío y posterior sinterización a 1450°C. El crecimiento se hizo a temperaturas de 2250°C en atmósfera de Argon y a 50mm/h con rotación de muestra y preforma de 12 r.p.m. La muestra es traslúcida de 40 mm de longitud y 1 mm de diámetro. La espectroscopía Raman (figura 2) muestra la presencia de un espectro de fonones ancho correspondiente a la fase de CaSZ (30 mol % de CaO) junto con picos bien resueltos que corresponden a las vibraciones del CaZrO₃. La muestra soporta muy bien los choques térmicos. Apagado y posterior encendido del laser no produce ruptura de la fibra.

La microestructura medida por SEM muestra una distribución de bandas claras y oscuras de tamaño uniforme en torno a las 3 μm de anchura cuyo microanálisis de EDX indica que corresponden a las siguientes composiciones: zona clara 72 at % de Zr y 27 at % de Ca, zona oscura 54 at % de Zr y 45 at % de Ca. Habida cuenta del error de estos análisis, esto corresponde a circona estabilizada por calcia con composición cercana al 30 % de Ca teórica y al CaZrO_3 . No se observan ni burbujas ni precipitados en las interfases. La misma microestructura se observa mediante microscopía óptica en transmisión.

El límite elástico de la muestra, medido a lo largo del eje de crecimiento ocurre a 340 MPa a 1314 °C y 174 MPa a 1424 °C por encima del límite elástico de la YSZ (9.4mol% de Y_2O_3) monocristalina [A. Domínguez-Rodríguez y A. H. Heuer, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 16,117(1987)] que es una de las composiciones con

más alto límite elástico conocidas. La tensión de rotura de flexión a temperatura ambiente y medida utilizando como probetas las propias varillas sin preparación posterior es de 235 MPa. El módulo de elasticidad 130 GPa.

La dilatación térmica (ver figura 3) toma valores similares a los de la YSZ monocristalina por lo que el material puede utilizarse en aplicaciones de alta temperatura sin problemas de dilatación.

Las medidas de conductividad de la fibra dan un valor extrapolado a 1000 °C de $\approx 5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ un factor 10 menor que la correspondiente a CaSZ monocristalina de 20-80 de composición con una energía de activación entorno a 1 eV. El valor teórico óptimo que se esperaría teniendo en cuenta que en el eutéctico la mitad del material es aislante y la otra mitad conductor sería de $\approx 2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Estos valores permiten la utilización del material como conductor o electrólito a altas temperaturas.

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

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de materiales eutécticos basados en circonia **caracterizado** porque a partir de cerámicas como, calcia-circonia, magnesia-circonia, alúmina-circonia, y mediante un sistema de fusión zonal por láser se produce el crecimiento de sus fases cristalinas.

2. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el sistema de fusión zonal por láser consta de un láser de CO₂ de al menos 250 W, 10.6 μm de longitud de onda y una cámara de crecimiento con sistemas de focalización y control del haz, cuya configuración de forma esquematizada es que el haz del láser incide sobre la arista de un prisma, perfectamente alineado, de forma que se desdobra en dos haces de igual potencia, que se transportan mediante espejos, para hacerlos incidir sobre unos espejos parabólicos, que a su vez, los focalizan haciéndolos incidir casi perpendicularmente al eje del cilindro de la barra cerámica de alimentación, que se desplaza verticalmente a la vez que rota.

3. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el sistema de focalización y

control del haz, cuya configuración de los espejos es tal que divide el haz incidente en tres haces equienergéticos, o bien se produce un anillo de luz utilizando como separador de haz un reflexicono, conjunto de conos concéntricos en oposición geométrica.

4. Materiales compuestos obtenidos según reivindicaciones 1, 2, y 3 **caracterizados** por una estructura de láminas o fibrillas paralelas de tamaño micrométrico que presentan alta estabilidad térmica que les hace útiles como materiales refractarios.

5. Materiales compuestos obtenidos según reivindicaciones 1, 2 y 3 **caracterizados** por una estructura de láminas o fibrillas paralelas de tamaño micrométrico que presentan alta conductividad eléctrica que les hace útiles como elementos resistentes y elementos electroquímicos.

6. Materiales compuestos obtenidos según reivindicaciones 1, 2 y 3 **caracterizados** por una estructura de láminas o fibrillas paralelas de tamaño micrométrico que presentan alta resistencia mecánica que les hace útiles como elementos estructurales, herramientas de corte.

30

35

40

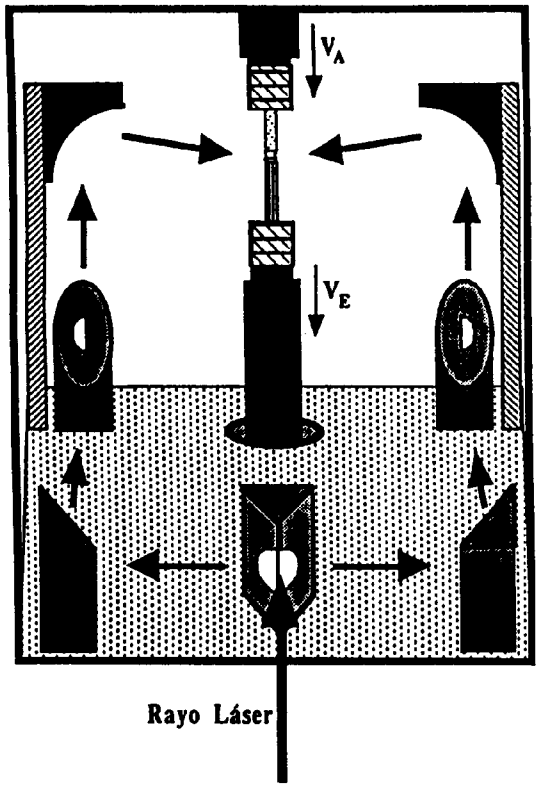
45

50

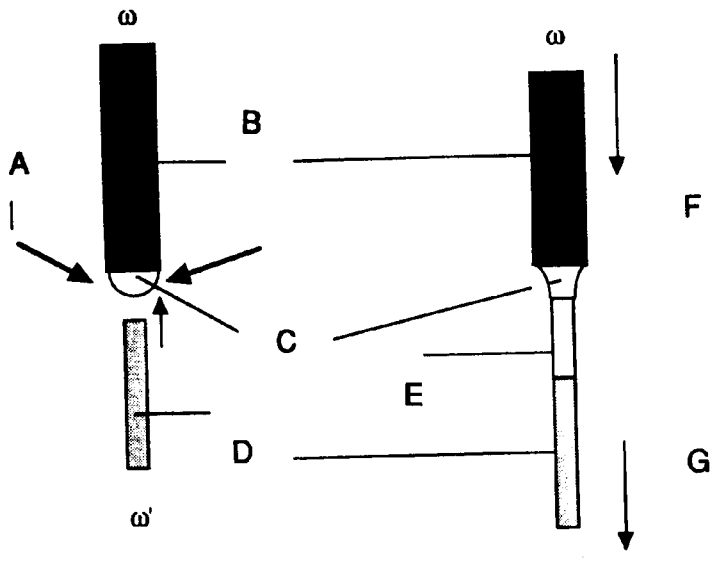
55

60

65

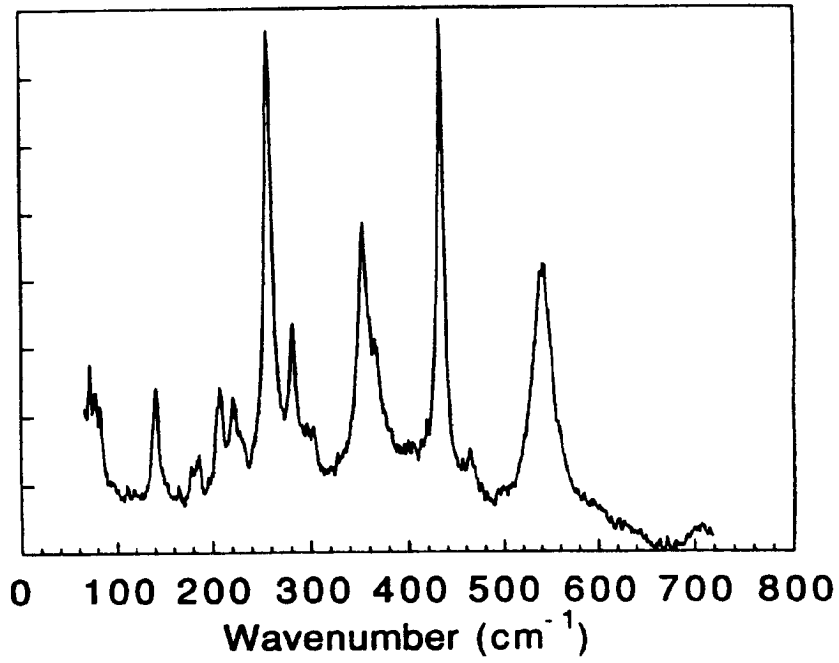


a)

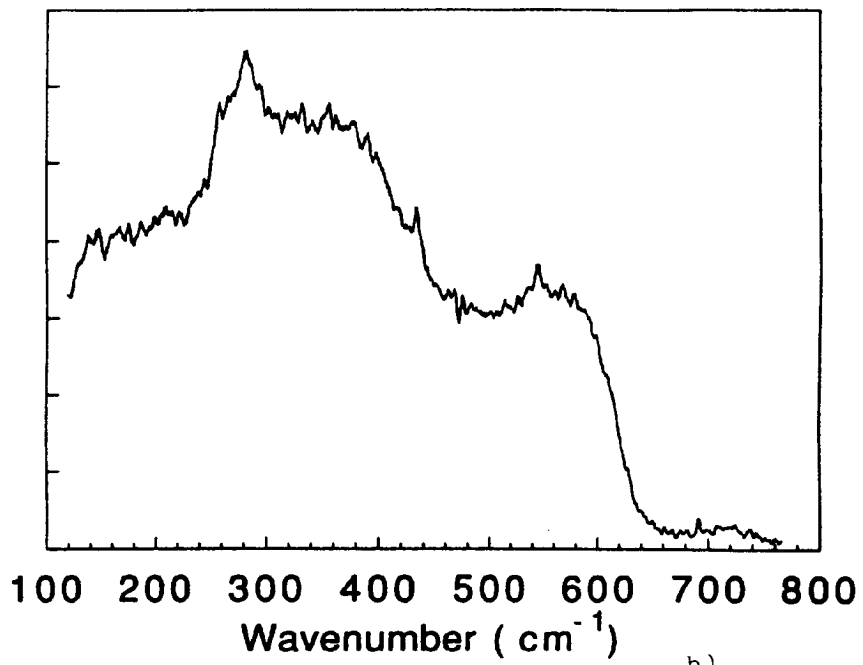


b)

FIGURA 1



a)



b)

FIGURA 2

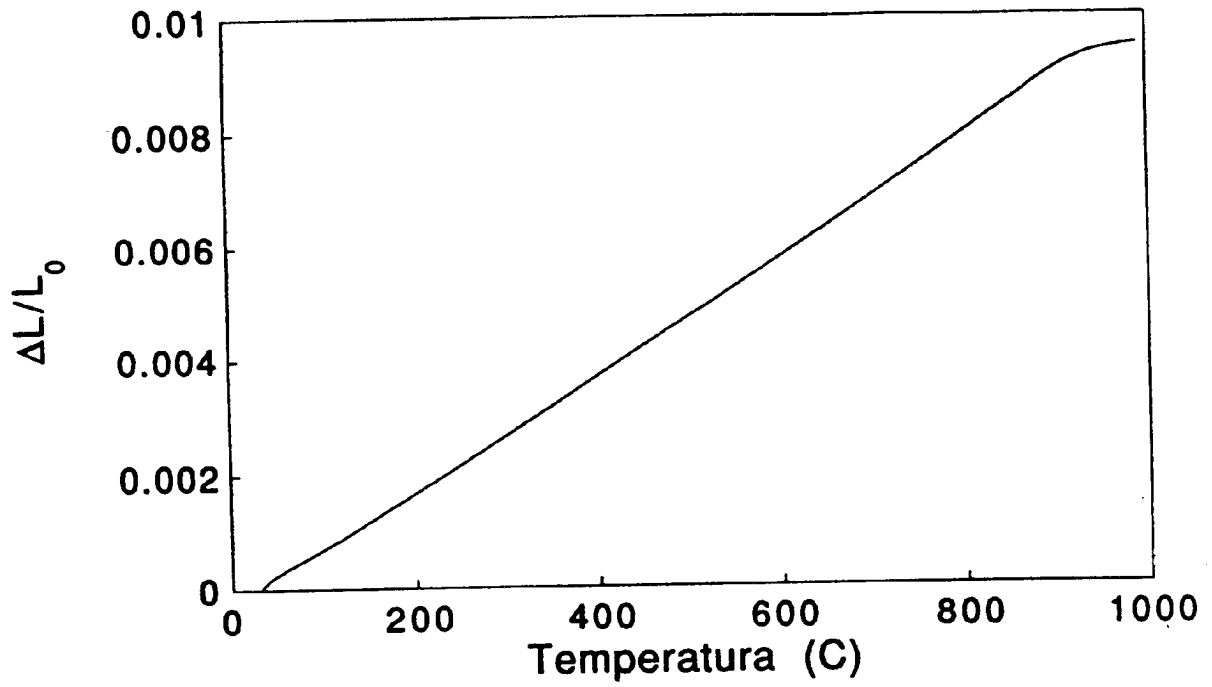


FIGURA 3

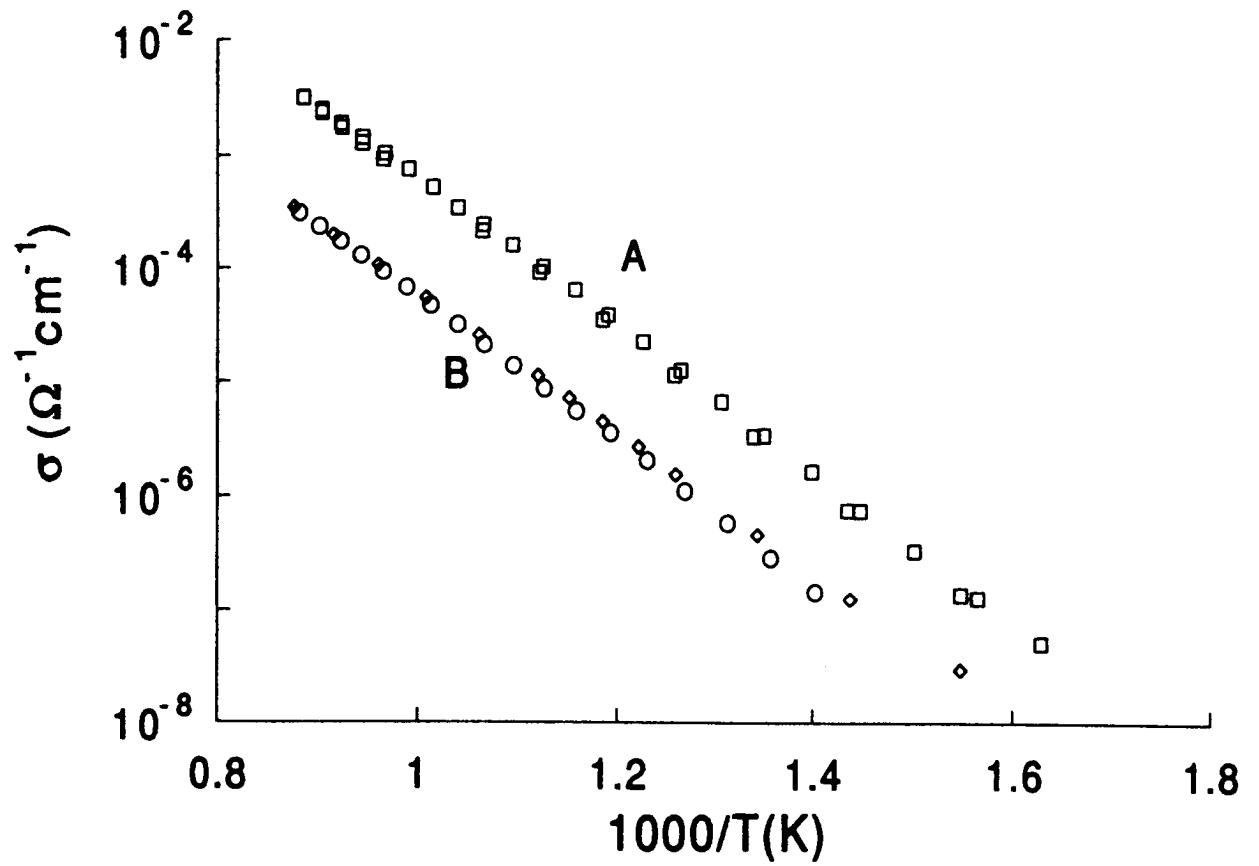


FIGURA 4



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: C30B 21/04, C04B 35/488, 35/653, 35/80

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	COURTRIGHT, E.L. et al. "Controlling microstructures in ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)-Al ₂ O ₃ eutectic fibers" Ceram.Ing.Sci.Proc. 1993. Vol.14 N° 7-8, páginas 671-681. * Todo el documento. Figura 1 *	1,2,4-6
X	SAYIR, A. et al. "High temperature mechanical properties of Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) fibers" Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 1995. Vol.365, páginas 21-27. * Todo el documento *	1,4-6
A	ECHIGOYA, J. et al. "Growth morphology and orientation relationships in directionally solidified MgO-ZrO ₂ eutectic" Trans.Jpn.Inst.Met. 1985. Vol.26, N° 12, páginas 895-900. * Todo el documento *	1,4-6
A	US 3887384 A (HULSE, C.O. et al) 03.06.75 * Todo el documento *	1,4-6
A	US 3944640 A (HAGGERTY, J.S. et al) 16.03.76 * Columna 7, línea 26 - columna 8, línea 7 *	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe

27.11.97

Examinador

M.P. Corral Martínez

Página

1/1