

(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 2012/152971 A1

(43) Fecha de publicación internacional
15 de noviembre de 2012 (15.11.2012) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 35/80 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070321

(22) Fecha de presentación internacional:
7 de mayo de 2012 (07.05.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201130724 6 de mayo de 2011 (06.05.2011) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA** [ES/ES]; Edificio EMPRENDIA, Campus Vida, E-15782 Santiago de Compostela -A Coruña (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
TORRECILLAS SAN MILLÁN, Ramón [ES/ES]; Centro de Investigación en, Nanomateriales y Nanotecnología, Parque Tecnológico de Asturias, Edificio Fundación ITMA, E-33428 Llanera - Asturias (ES). **ALVAREZ CLEMARES, María Isabel** [ES/ES]; Centro de Investigación en, Nanomateriales y Nanotecnología, Parque Tecnológico de Asturias, Edificio Fundación ITMA, E-33428 Llanera - Asturias (ES). **DÍAZ RODRIGUEZ, Luis Antonio** [ES/ES]; Centro de Investigación en, Nanomateriales y Nanotecnología, Parque Tecnológico de Asturias, Edificio Fundación ITMA, E-33428 Llanera - Asturias (ES). **CERECEDO FERNÁNDEZ, Carmen** [ES/ES]; Universidade De Santiago De Compostela, Edificio EMPRENDIA, Campus Vida, E-15782 Santiago de Compostela -A Coruña (ES). **VALCÁRCEL JUÁREZ, Víctor Manuel** [ES/ES];

Universidade De Santiago De Compostela, Edificio EMPRENDIA, Campus Vida, E-15782 Santiago de Compostela -A Coruña (ES). **GUITIÁN RIVERA, Francisco** [ES/ES]; Universidade De Santiago De Compostela, Edificio EMPRENDIA, Campus Vida, E-15782 Santiago de Compostela -A Coruña (ES).

(74) Mandatario: **ARIAS SANZ, Juan**; ABG Patentes, S.L., Avenida de Burgos, 16D, Edificio Euromor, E-28036 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

(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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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).

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: CERAMIC/ALPHA-ALUMINA WHISKERS COMPOSITE MATERIALS AND METHOD FOR OBTAINING SAME

(54) Título : MATERIALES COMPUESTOS DE CERÁMICA Y WHISKERS DE ALFA-ALUMINA Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN

(57) Abstract: The invention relates to a composite material comprising at least a ceramic matrix and a reinforcing material containing α -alumina whiskers. The invention also relates to a method for obtaining said material and to the use thereof in structural components.

(57) Resumen: La presente invención se refiere aun material compuesto que comprende al menos una matriz de naturaleza cerámica y un material de refuerzo que comprende whiskers de α -alúmina, a un procedimiento para su obtención, así como al uso del mismo en componentes estructurales.



WO 2012/152971 A1

**MATERIALES COMPUESTOS DE CERÁMICA Y WHISKERS DE α -ALUMINA Y
PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN**

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención se puede incluir en el campo de los materiales compuestos, en concreto en el campo de los materiales cerámicos que contienen partículas de elevada relación de aspecto (fibras o whiskers) como material de refuerzo.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La elevada resistencia al desgaste y a elevadas temperaturas, y la rigidez, entre otras propiedades, de los materiales cerámicos, los han convertido en candidatos potenciales para el desarrollo de estructuras sometidas a requerimientos mecánicos que otros materiales, como metales o polímeros, no pueden satisfacer.

Existen ya desde los años 80, numerosos estudios en los cuales se ha tratado de mejorar propiedades como la tenacidad o la resistencia a la deformación a alta temperatura de las cerámicas estructurales ya conocidas. A partir de la aparición de dichos estudios se ha generalizado el uso de whiskers como refuerzo de materiales cerámicos.

En la mayoría de casos se emplean whiskers de carburo de silicio debido a la mejora que experimenta la resistencia mecánica. Sin embargo, dichos materiales no son aptos para el trabajo a alta temperatura en atmósferas oxidantes, debido a que bajo dichas condiciones, los whiskers de SiC se degradan con el tiempo haciendo que el material pierda estabilidad y, por tanto, no sea adecuado como elemento estructural.

En este sentido, el empleo de whiskers de cerámica no oxidica supone una ventaja, dando lugar a un material más estable para un rango más amplio de temperaturas de trabajo. Los whiskers de alúmina resultan una opción especialmente interesante en este caso debido a que es un material no oxidable, de gran estabilidad química y con buenas

propiedades mecánicas. Sin embargo, la eficiencia como refuerzo de estos materiales depende de su relación de aspecto. Los whiskers resultan menos eficaces como refuerzo cuando disminuye su relación de aspecto ya que dan lugar a tenacidades y resistencias a fractura inferiores [H. Fukuda, W.-T. Chou.; J. Mater. Sci. 17, (1982) 1003-11; Y. Baek, C.H. Kim; J. Mater. Sci. 24, (1989) 1589-93; I. Wadsworth, R. Stevens; J. Amer. Ceram. Soc. 9, (1992) 153-163]. Sin embargo, trabajar con relaciones de aspecto elevadas conlleva como inconveniente principal la aglomeración de los whiskers, resultando dichos aglomerados una fuente de defectos en el material. Por ello, su procesamiento incluye generalmente etapas como la molienda o dispersión mediante ultrasonidos que homogenizan la distribución de los whiskers, pero que reducen su relación de aspecto.

En el estado del arte existen numerosas referencias al uso de whiskers de alúmina como refuerzo de matrices metálicas [J. Corrochano, C. Cerecedo, V. Valcárcel, M. Lieblich, F. Guitián; Materials Letters 62, (2008) 103-105] y poliméricas [Z. Wen, M. Wu, T. Itoh, M. Kubo, Z. Lin, O. Yamamoto; Solid State Ionics 148, (2002) 185-91]. Existen también algunas referencias al empleo de los mismos como refuerzo de materiales cerámicos. Así, en la patente EP0282879 se reivindica un material donde la matriz es una vitrocerámica de aluminosilicato de litio y que se caracteriza porque las fibras se encuentran con una orientación unidireccional dentro de una estructura multicapa. La patente europea EP0194811 protege un material que contiene whiskers cerámicos conjuntamente con partículas de refuerzo en una matriz cerámica, no obstante se hace necesario el empleo de aditivos de sinterización, no indicándose el grado de densidad del material obtenido. Finalmente, en la patente WO2009/102815 los inventores reivindican un material compuesto poroso de alúmina con fibras de alúmina. También existen algunos artículos [Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, M.H. Bocanegra-Bernal; Int. Journal of Refractory Metals and Hard

Materials 29, (2011) 333-340; Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, M.H. Bocanegra-Bernal; Int. Acta Biomaterialia 6, (2010) 563-570], donde se indica el uso de fibras de alúmina como refuerzo de composites cerámicos pero
5 donde en ningún caso se obtienen densidades teóricas superiores al 98%.

Si bien existen referencias en la literatura en las que se menciona la utilización de whiskers de alúmina en matrices cerámicas, no se ha constatado en el estado de la
10 técnica ningún documento que describa el uso de whiskers de α -alúmina como refuerzo de materiales cerámicos densos para ser empleados con funcionalidad estructural a alta temperatura, que permitan ser además obtenidos sin utilizar aditivos de sinterización.

15

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Los autores de la presente invención han encontrado que el empleo de fibras de alúmina con estructura cristalina alfa, también denominados whiskers de α -alúmina, como
20 refuerzo en matrices cerámicas densas, permite obtener un material compuesto muy adecuado para su utilización en aplicaciones estructurales, que no sufre degradaciones a altas temperaturas, preferentemente superiores a 1000°C. Las fibras cristalinas de α -alúmina pueden además presentar
25 relaciones de aspecto elevadas que son directamente proporcionales al efecto de refuerzo en la matriz.

Además, el procedimiento de obtención del material compuesto no necesita la adición de aditivos de sinterización, consiguiéndose un material con densidades
30 teóricas superiores al 98%, en el que los whiskers se encuentran homogéneamente distribuidos.

De este modo, un primer aspecto de la invención lo constituye un material compuesto que comprende al menos una matriz de naturaleza cerámica, y un refuerzo que comprende
35 whiskers de α -alúmina.

En otro aspecto, la invención se dirige a un procedimiento para la obtención de un material compuesto

cerámico como se ha definido previamente que comprende:

a) adición de un material cerámico a una dispersión de whiskers de α -alúmina; y

5 b) sinterización de la mezcla obtenida mediante una técnica de sinterización seleccionada entre sinterización por descarga de plasma, prensado isostático en caliente o sinterización en hornos de microondas.

10 La invención se dirige además a un material compuesto obtenible según el procedimiento anteriormente descrito.

Un último aspecto de la invención lo constituye el uso del material compuesto cerámico definido anteriormente para la elaboración de componentes estructurales.

15 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de 20 figuras en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

- **Figura 1.-** Micrografía de los whiskers de α -alúmina empleados.
- 25 • **Figura 2.-** Micrografía que muestra la disposición de las fibras en el cuerpo en verde de un material compuesto de alúmina reforzado con whiskers de α -alúmina preparado según el procedimiento de la invención.
- **Figura 3.-** Micrografía de la disposición de las fibras en el cuerpo sinterizado a 1700°C de un material 30 compuesto de mullita reforzado con whiskers de α -alúmina.
- **Figura 4.-** Gráfico en el cual se representa la deformación de un material de alúmina reforzado con whiskers de α -alúmina, preparado según el procedimiento 35 de la invención, tras 90h a temperaturas entre 1200 y 1350°C y sometido a 100 MPa (línea con rombos). En el

gráfico se compara dicha deformación con la registrada para el mismo tipo de alúmina sin reforzar (líneas de triángulos y cuadrados) y para un composite de alúmina con un 17% de carburo de silicio (línea discontinua).

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un material compuesto que comprende al menos una matriz de naturaleza cerámica y whiskers de α -alúmina, donde dichos whiskers de α -alúmina actúan como material de refuerzo.

10

El término "whiskers de α -alúmina" se refiere a fibras cristalina de óxido de aluminio con crecimiento preferencial en la dirección del eje c del sistema hexagonal presente en la fase corindón.

15

En una realización preferente, la relación de aspecto promedio de los whiskers de α -alúmina es superior a 8, más preferiblemente es superior a 9.

20

Por "relación de aspecto" debe entenderse el cociente entre la longitud de las fibras y el diámetro de las mismas. El hecho de que los whiskers puedan mantener una relación de aspecto superior a 8 dentro de la matriz cerámica supone una ventaja importante, dado que los mecanismos de puenteo que actúan evitando la propagación de grietas son más eficaces.

25

En otra realización preferente, la densidad del material compuesto es superior al 98% de su densidad teórica, es decir, de su densidad en ausencia de poros.

30

Un aspecto preferente de la invención es aquel en el que el contenido total de whiskers de α -alúmina en el material compuesto se encuentra comprendido entre un 0.5% y un 50%, en peso. Contenidos inferiores dan lugar a una diferencia significativa en el comportamiento mecánico de la matriz y, por otra parte, contenidos superiores de whiskers de α -alúmina no suponen un refuerzo eficaz debido a que los whiskers no se dispersan correctamente y pueden suponer una fuente de defectos en el material. De forma preferente, el contenido total de whiskers de α -alúmina se encuentra comprendido entre 1 y 30%, más preferentemente entre 1 y

35

15%.

Los whiskers de α -alúmina se encuentran homogéneamente distribuidos en la matriz del material cerámico. Esta homogeneidad en la distribución resulta un factor crucial de cara a conseguir una mejora en el comportamiento mecánico global del material compuesto.

En otra realización preferente, los whiskers de α -alúmina presentan un diámetro de entre 0.1 y 10 μm , más preferentemente entre 0.1 y 5 μm , y una longitud de entre 5 y 500 μm .

Como material constituyente de la matriz cerámica puede emplearse cualquiera que se utilice en la fabricación de composites cerámicos.

En una realización particular, dicho material cerámico se selecciona entre alúmina, sílica, magnesia, mullita, zirconia, aluminosilicatos de metales como litio, magnesio o bario. Asimismo, la matriz cerámica puede comprender mezclas de dichos materiales cerámicos.

Es asimismo objeto de la invención un procedimiento de obtención de materiales compuestos cerámicos como los descritos anteriormente que comprende la adición del material cerámico a una dispersión de whiskers de α -alúmina y la sinterización de la mezcla obtenida mediante una técnica de sinterización seleccionada entre sinterización por descarga de plasma, prensado isostático en caliente o sinterización en hornos de microondas.

Este procedimiento permite superar los problemas de aglomeración durante el procesamiento de los whiskers y la dificultad para obtener materiales compuestos con densidades elevadas que den lugar a una mejora en las propiedades mecánicas de dichos materiales. En dicho procedimiento se emplean técnicas de sinterización caracterizadas por el uso de hornos no convencionales, no siendo necesario el uso de aditivos de sinterización.

Un aspecto preferente del procedimiento de la invención es aquel en que la adición de los whiskers de α -alúmina en la etapa (a) tiene lugar mediante agitación en un disolvente

en ebullición. Dicho método, resulta menos agresivo que los referenciados en otros trabajos que principalmente emplean sondas ultrasónicas para lograr un buen grado de dispersión y que normalmente conlleva la ruptura de las fibras de mayor longitud disminuyendo su relación de aspecto. Por el contrario, la dispersión de los whiskers de α -alúmina en un disolvente en ebullición, permite mejorar la desaglomeración de las fibras y efectuarla de manera suave, evitando su ruptura. Como resultado, se obtiene un material compuesto donde las fibras o whiskers de α -alúmina se encuentran homogéneamente dispersas en la matriz cerámica conservando una elevada relación de aspecto, igual o superior a 8 y preferentemente superior a 9 y mejorando las propiedades mecánicas del material.

La adición del material cerámico en la etapa (a) se lleva a cabo preferentemente a la temperatura de ebullición del disolvente, sometiendo la mezcla a agitación y calefacción hasta la eliminación total del disolvente.

En una realización preferida de la invención, la dispersión, una vez seca, es introducida a continuación en un sistema calefactor, preferentemente una estufa, donde se mantiene a una temperatura preferente de entre 100 y 150°C, y más preferente de 120°C.

Asimismo, en una realización preferida aunque no limitante de la invención, la mezcla es sometida a continuación a un proceso de molturación y tamizado mediante el empleo de una malla estándar con el tamaño de luz seleccionado, preferentemente entre 60 y 70 μm , más preferentemente 63 μm , dando lugar a un material en polvo que puede ser sometido posteriormente a una etapa de prensado uniaxial, preferentemente en prensa hidráulica a una presión comprendida preferentemente entre 10 y 30 MPa, y más preferentemente de 15 MPa.

Otro aspecto preferente del procedimiento de la invención es aquel en el que la sinterización de la etapa (b) se realiza mediante la técnica de sinterización por descarga de plasma (Spark Plasma Sintering). A diferencia de

otros métodos de sinterización, el uso de esta técnica permite obtener materiales con una densidad próxima a su densidad teórica, siendo ésta calculada a partir de la densidad del monocristal de las fases que componen el material, aplicando la ley de mezclas a temperaturas más bajas que por otros métodos y sin necesidad de emplear aditivos de sinterización que pueden tener efectos contraproducentes (como formación de fases vítreas que disminuyan la resistencia mecánica a alta temperatura) en función de la aplicación del material.

En una realización preferida de la invención, el proceso de Spark Plasma Sintering se lleva a cabo a una presión comprendida preferentemente entre 5 y 800 MPa, más preferentemente, de 80 MPa, a una temperatura igual o inferior a 2000°C.

Si bien la sinterización por descarga de plasma es el método llevado a cabo de manera preferida en la invención, dicho método no es limitante, pudiéndose emplear otras técnicas de sinterización como, por ejemplo, el prensado isostático en caliente (HIP) o la sinterización en hornos de microondas.

Un objeto adicional de la invención es el relacionado con el uso de estos materiales en aplicaciones estructurales. De manera preferida, dichas aplicaciones estructurales pueden consistir en frenos de vehículos de transporte, componentes para alta temperatura, preferentemente superiores a 1000°C, o blindajes, entre otras posibilidades.

30

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

Ejemplo 1. Material de alúmina reforzada con un 5% en peso de whiskers de α -alúmina

Las materias primas de partida empleadas fueron las siguientes:

- Alúmina: α -alúmina con tamaño medio de partícula 158 nm y

pureza superior al 99% (Taimei);

- Whiskers de alúmina: whiskers de α -alúmina de longitud 5-500 μm y diámetro promedio 0.1-10 μm , con una pureza del 98-99% (Neoker) (ver figura 1);

- 5 • Propanol.

Se calentó en un recipiente una cantidad en exceso de propanol hasta alcanzar la temperatura de ebullición.

Seguidamente se añadieron los whiskers de α -alúmina, en un 5% en peso, manteniendo en ebullición la dispersión y posteriormente el material cerámico (alúmina). La dispersión se mantuvo en agitación y calefacción hasta la eliminación del disolvente. La dispersión seca se mantuvo durante 24h en una estufa a una temperatura de 120°C.

Posteriormente se molturó y tamizó mediante una malla estándar con una luz de 63 μm .

El cuerpo en verde fue obtenido mediante el prensado uniaxial en prensa hidráulica del polvo a una presión de 15 MPa. La preforma obtenida en este caso fue un cilindro de 20 mm de diámetro y altura variable en función de la cantidad de material empleada. La figura 2 muestra la disposición de las fibras en el mencionado cuerpo en verde.

Finalmente la sinterización del producto así obtenido fue realizada mediante la técnica de Spark Plasma Sintering. Las condiciones empleadas en el ciclo fueron las siguientes:

- 25 • Atmósfera de vacío (10^{-1} mbars);
- Velocidad de calentamiento 50°C/min;
 - Temperatura máxima: 1700° C;
 - Presión aplicada: 80 MPa (aplicados a 600° C a una velocidad de 4MPa);
- 30 • Estancia a máxima temperatura: 2 min;
- Enfriamiento libre.

La densidad del material así obtenido resultó ser del 3.9 g/cm³, superior por tanto al 99% de la densidad teórica de la alúmina.

35 El material fue sometido a un test de tenacidad por indentación, obteniéndose un valor de $5.2 \pm 0.01 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Su resistencia a la flexión y su deformación a altas

temperaturas se caracterizaron mediante ensayos de flexión en tres puntos. Como valor de su resistencia a la flexión se obtuvieron 300 MPa. Los valores de deformación a las diferentes temperaturas de ensayo se recogen en la Tabla 1.

5

Tabla 1

Temperatura de ensayo (°C)	Velocidad de deformación por fluencia (S ⁻¹)
1200	$3 \cdot 10^{-9}$
1250	$8 \cdot 10^{-9}$
1300	$6 \cdot 10^{-8}$

Este mismo ensayo se efectuó sobre un material con el mismo tipo de alúmina sin reforzar y con un material compuesto de alúmina reforzado con un 17% de carburo de silicio.

En la figura 4 se muestran los valores obtenidos tras someter el material compuesto de alúmina reforzado con whiskers de α -alúmina a temperaturas entre 1200 y 1350°C y 100MPa durante 90h (línea de rombos), comparándose los resultados de dicha deformación con la registrada para el mismo tipo de alúmina sin reforzar (líneas de triángulos y cuadrados) y para el material compuesto de alúmina con un 17% de carburo de silicio (línea de trazo discontinuo).

Como puede observarse en la figura 4, el material compuesto de alúmina reforzado con un 5% de whiskers de α -alúmina densificada a 1700°C presentan una deformación muy baja a alta temperatura, similar a la del material compuesto de alúmina con un mayor contenido de refuerzo (17%) de carburo de silicio.

Ejemplo 2. Material de mullita reforzada con un 20% en peso de whiskers de α -alúmina

Las materias primas de partida empleadas fueron las siguientes:

- Mullita: Baikowski 193 CR, de tamaño de partícula 2.7 μm y pureza (Baikowski);

30

- Whiskers de α -alúmina: whiskers de α -alúmina de longitud 5-500 μm y diámetro promedio 0.1-10 μm ; con una pureza del 98-99% (Neoker);
- Propanol.

5 Se obtuvo una dispersión de whiskers de α -alúmina y mullita siguiendo el mismo proceso de mezcla en ebullición que en el ejemplo 1. La dispersión fue secada a continuación mediante agitación y calentamiento simultáneo hasta la eliminación del disolvente.

10 Una vez seca la dispersión se mantuvo durante 24h en una estufa a una temperatura de 120°C.

Posteriormente se molturó y tamizó mediante una malla estándar con una luz de 63 μm .

15 El cuerpo en verde fue obtenido mediante el prensado uniaxial en prensa hidráulica del polvo a una presión de 15 MPa. La preforma obtenida en este caso fue un cilindro de 20 mm de diámetro y altura variable en función de la cantidad de material empleada.

20 Finalmente la sinterización del producto así obtenido fue realizada mediante la técnica de Spark Plasma Sintering. Las condiciones empleadas en el ciclo fueron las siguientes:

- Atmósfera de vacío (10^{-1} mbars);
- Velocidad de calentamiento 50°C/min;
- Temperatura máxima: 1700°C;
- 25 • Presión aplicada: 80 MPa (aplicados a 600°C a una velocidad de 4MPa);
- Estancia a máxima temperatura: 5 min;
- Enfriamiento libre.

30 La figura 3 muestra la disposición de las fibras en el mencionado cuerpo sinterizado.

La densidad del material así obtenido resultó ser del 3,14 g/cm³, superior por tanto al 98,4% de la densidad teórica del material.

35 Los valores de deformación a las diferentes temperaturas de ensayo se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2

Temperatura de ensayo (°C)	Velocidad de deformación por fluencia (s ⁻¹)
1200	$1 \cdot 10^{-8}$
1250	$5 \cdot 10^{-8}$
1300	$7 \cdot 10^{-8}$
1350	$1 \cdot 10^{-7}$

Reivindicaciones

- 5 1. Material compuesto que comprende al menos una matriz de naturaleza cerámica y un refuerzo que comprende whiskers de α -alúmina.
- 10 2. Material compuesto según reivindicación 1, donde los whiskers de α -alúmina tienen una relación de aspecto superior a 8.
- 15 3. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el material compuesto tiene una densidad superior al 98% de su densidad teórica.
- 20 4. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el porcentaje de whiskers de α -alúmina en el material compuesto se encuentra comprendido entre un 0.5 y un 50% en peso.
- 25 5. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde los whiskers de α -alúmina se encuentran homogéneamente distribuidos.
- 30 6. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los whiskers de α -alúmina presentan un diámetro comprendido entre 0.1 y 10 μm y una longitud entre 5 y 500 μm .
7. Un procedimiento para la preparación de un material compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende::
- 35 a) adición del material cerámico a una dispersión de whiskers de α -alúmina; y
- b) sinterización de la mezcla obtenida en (a) mediante un método de sinterización seleccionado entre sinterización

por descarga de plasma, prensado isostático en caliente o sinterización en hornos de microondas.

5 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la dispersión de los whiskers de α -alúmina durante la etapa (a) tiene lugar mediante agitación en un disolvente en ebullición.

10 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, donde la sinterización de la etapa (b) se realiza mediante descarga de plasma.

15 10. Un material compuesto obtenible según un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.

11. Uso de un material compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y 10, para la elaboración de componentes estructurales.

20 12. Uso de un material compuesto, según la reivindicación 11, donde dicho componente estructural es seleccionado entre frenos de vehículos de transporte, componentes para alta temperatura y blindajes.

25



FIG 1

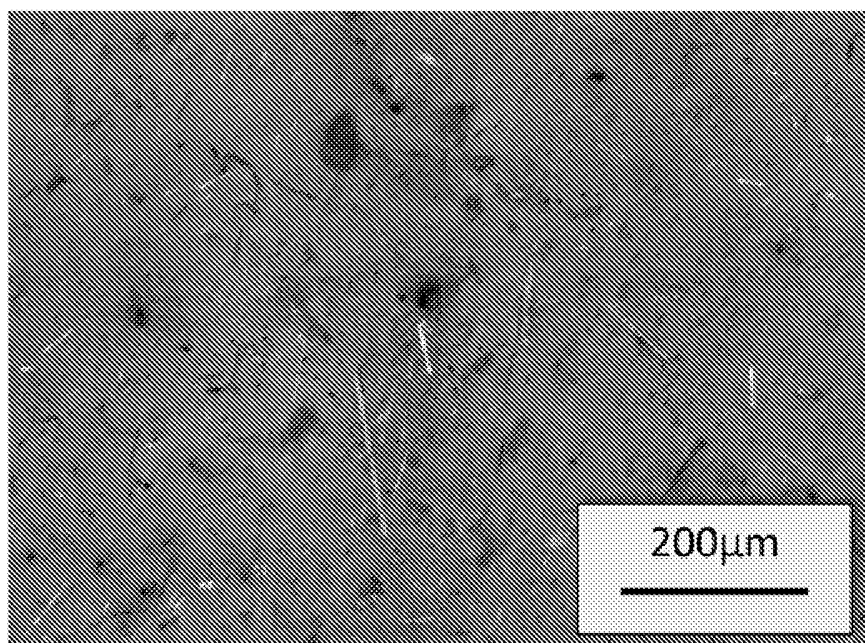


FIG 2

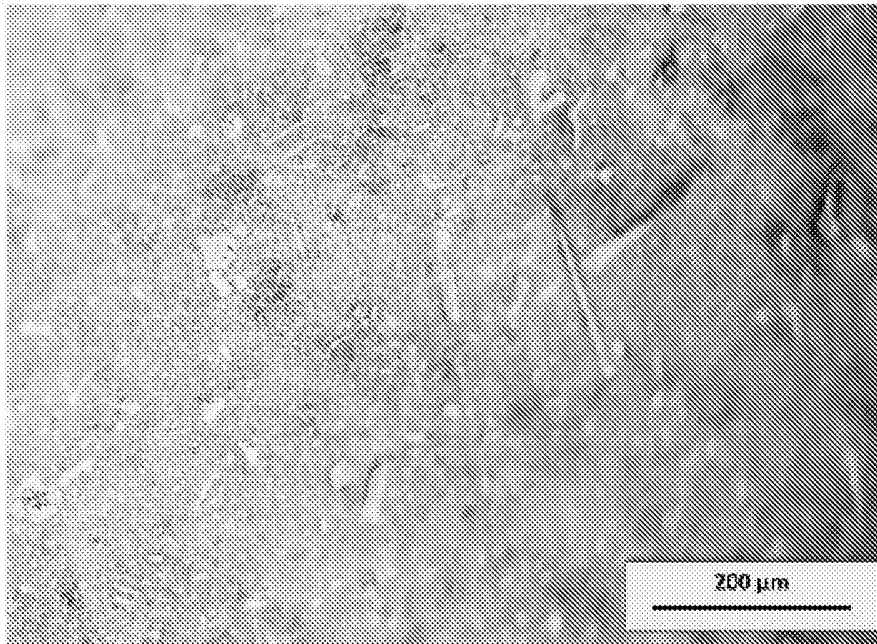


FIG 3

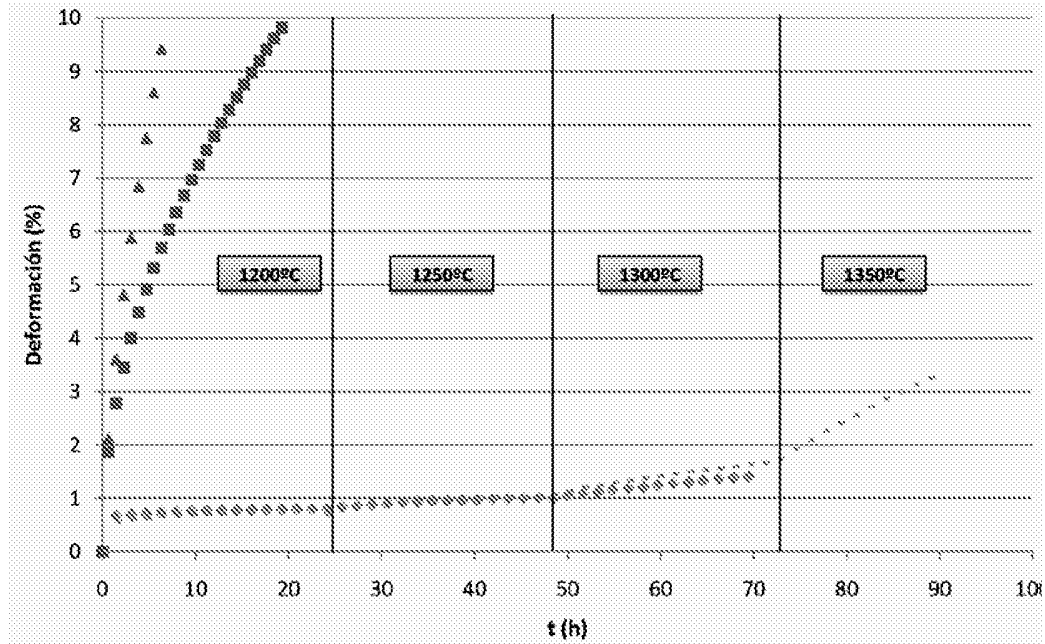


FIG 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2012/070321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/80 (2006.01)

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)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NOBUYUKI TAMARI ET AL. "Mechanical Properties of Zirconia-Alumina Whisker Composite Ceramics" Journal of Ceramic Society of Japan 1992 Vol.100 [4] páginas 613-616; paragraphs 2-3.	1-7,9-12
X	B.SONUPARLAK "Tailoring the Microstructure of Ceramics and Ceramic Matrix Composites Through Processing" Composites Science and Technology 1990 Vol.37 páginas 299-312; pages 301, 302 and 307.	1
X	A.NEVAREZ-RASCON "Compressive strength, hardness and fracture toughness of Al ₂ O ₃ whiskers reinforced ZTA and ATZ nanocomposites: Weibull analysis" Int.Journal of Refractory Metals and Hard Materials 22/12/2010[online] Vol.29 pages 333-340; paragraph 2 Tablas 1 and 2.	1

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
07/08/2012

Date of mailing of the international search report
(31/08/2012)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070321

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B35/80 (2006.01)

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)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	NOBUYUKI TAMARI ET AL. "Mechanical Properties of Zirconia-Alumina Whisker Composite Ceramics" Journal of Ceramic Society of Japan 1992 Vol.100 [4] páginas613-616; apartados 2-3.	1-7,9-12
X	B.SONUPARLAK "Tailoring the Microstructure of Ceramics and Ceramic Matrix Composites Through Processing" Composites Science and Technology 1990 Vol.37páginas 299-312; páginas 301, 302 y 307.	1
X	A.NEVAREZ-RASCON "Compressive strength, hardness and fracture toughness of Al2O3 whiskers reinforced ZTA and ATZ nanocomposites: Weibull analysis" Int.Journal of Refractory Metals and Hard Materials 22/12/2010[online] Vol.29 páginas 333-340; apartado 2 Tablas1 y 2.	1

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.
07/08/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
31-AGOSTO-2012 (31/08/2012)

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