

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 550**

51 Int. Cl.:

C04B 35/584 (2006.01)

G02B 1/02 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2011 E 11162668 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2383243**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un material compuesto cerámico a base de nitruro de silicio y de β -eucryptita**

30 Prioridad:

30.04.2010 FR 1001865

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.11.2019

73 Titular/es:

**THALES, TOUR CARPE DIEM (50.0%)
Place des Corolles, Esplanade Nord
92400 Courbevoie, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BLANCHARD, LAURENT;
FANTOZZI, GILBERT;
PELLETANT, AURÉLIEN;
REVERON, HELEN;
CHEVALIER, JÉRÔME y
VITUPIER, YANN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 732 550 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de un material compuesto cerámico a base de nitruro de silicio y de β -eucryptita

El campo de la invención es el del diseño de materiales adecuados para la producción de elementos ópticos para aplicaciones espaciales, tales como espejos, y para la producción de estructuras ópticas (también denominadas elementos estructurales) cuya función es asegurar la colocación y el soporte de los elementos ópticos.

La tendencia general en la observación espacial es el aumento del diámetro de los espejos tanto para futuras misiones científicas de observación del universo como para la observación de la Tierra desde la órbita geostacionaria, por ejemplo. Por lo tanto, en un futuro próximo, tendremos la necesidad de materiales extremadamente estables, que permitan reducciones fuertes a la vez que sean rígidos y resistentes y que permitan la fabricación de espejos de diámetro superior a 2 m con masas de superficie inferiores a 25 kg.m². Para obtener espejos estables desde el punto de vista dimensional, se buscan materiales que tengan un coeficiente de dilatación térmica CTE (con referencia a la expresión en inglés "coefficient of thermal expansion") muy bajo.

Las estructuras ópticas, tales como las estructuras de telescopios, también están sujetas a exigencias muy elevadas en términos de estabilidad dimensional para garantizar la calidad de la imagen y, en particular, para conservar los alineamientos realizados en el suelo entre los elementos ópticos durante el lanzamiento y la totalidad de la misión. Además, sus dimensiones crecientes requieren materiales que permitan reducciones elevadas a la vez que sean rígidos y resistentes.

Más particularmente, se busca obtener materiales que presenten un coeficiente de dilatación térmica y propiedades mecánicas adecuadas que sean adecuados para aplicaciones ópticas en el campo espacial. Por coeficiente de dilatación térmica adecuado para aplicaciones espaciales, se hace referencia a un coeficiente de dilatación térmica inferior a $1,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ en las proximidades de la temperatura ambiente y/o a bajas temperaturas ($T < -123 \text{ °C}$). Por material que presenta propiedades mecánicas adecuadas para aplicaciones aeroespaciales se hace referencia a un material que presenta un módulo de Young elevado, es decir, superior a 100 GPa y una tensión a la rotura medida en flexión elevada, es decir, superior a 100 MPa.

El nitruro de silicio (Si_3N_4) es un candidato muy bueno para estas aplicaciones ya que presenta buenas propiedades mecánicas. En particular presenta un módulo de Young elevado, aproximadamente igual a 320 GPa y una tensión a la ruptura medida en flexión elevada, es decir, superior a 700 MPa. Sin embargo el nitruro de silicio presenta un coeficiente de dilatación térmica no nulo y ligeramente positivo.

La β -eucryptita es un aluminosilicato de litio o Lithium Alumino-Silicate definido normalmente por el acrónimo LAS, cuya composición es la siguiente: $(\text{Li}_2\text{O})_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y (\text{SiO}_2)_z$ en la que x, y, y z son las fracciones molares respectivas de óxido de litio Li_2O , alúmina Al_2O_3 y sílice SiO_2 . Las fracciones molares respectivas de la β -eucryptita son las siguientes: $x = 1$, $y = 1$ y $z = 2$.

La β -eucryptita presenta la particularidad de tener un coeficiente de dilatación térmica fuertemente negativo, es decir, que se contrae bajo el efecto de un aumento de la temperatura. Coeficiente de dilatación térmica de un policristal micrométrico o nanométrico de β -eucryptita es del orden de $-8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (K correspondiendo a grados Kelvin). Cuando la β -eucryptita se incorporan una matriz de nitruro de silicio, tiene tendencia a disminuir el coeficiente de dilatación del composite preparado de ese modo.

Se conoce un procedimiento de fabricación de un material compuesto cerámico sinterizado que comprende una etapa de mezcla, en una solución acuosa o alcohólica, de polvos de β -eucryptita y de nitruro de silicio. A continuación la mezcla se lleva a una temperatura que permiten la sinterización del nitruro de silicio. El documento JP2003292371 muestra un procedimiento de fabricación de un material compuesto cerámico sinterizado a base de nitruro de silicio y de beta-eucryptita, que comprende una etapa de preparación de una primera mezcla de un polvo de nitruro de silicio cristalino y de un polvo de un primer aluminosilicato de litio cristalino cuya composición es la siguiente: $a(\text{Li}_2\text{O})^*b(\text{Al}_2\text{O}_3)^*c(\text{SiO}_2)$.

La solicitante ha observado, sin realizar divulgación, que no es posible obtener, a partir de este procedimiento conocido, un composite que presente una estabilidad dimensional y propiedades mecánicas que convengan para las aplicaciones ópticas en el campo espacial. En efecto, se puede obtener, a partir del procedimiento conocido, un material que presenta un coeficiente de dilatación que conviene para las aplicaciones espaciales a partir de la mezcla de nitruro de silicio y de β -eucryptita únicamente si la mezcla comprende una proporción másica de β -eucryptita al menos igual a un 60 %. Sin embargo, la β -eucryptita representa un módulo de Young del orden de 70 GPa disminuye las propiedades mecánicas del composite con respecto a las del nitruro de silicio. El material compuesto obtenido presenta propiedades mecánicas incompatibles con las aplicaciones ópticas en el campo espacial.

El objeto de la presente invención es proponer un procedimiento de fabricación de un composite cerámico sinterizado que presenta una estabilidad dimensional compatible con las aplicaciones espaciales así como buenas cantidades mecánicas que permiten preparar elementos y estructuras ópticas de gran tamaño.

- La solicitante ha observado que durante la sinterización de una matriz de nitruro de silicio en la que se dispersan partículas cristalinas de β -eucryptita, se producen reacciones entre la sílice y el nitruro de silicio. Estas reacciones forman oxinitruros de silicio. Tienen como efecto la modificación de la composición de β -eucryptita. El composite obtenido no contiene únicamente β -eucryptita sino también aluminosilicatos de litio LAS diferentes a la β -eucryptita.
- 5 Un aluminosilicato de litio LAS cuya composición es la siguiente: $(\text{Li}_2\text{O})_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y (\text{SiO}_2)_z$ es diferente a la β -eucryptita cuando el conjunto de las fracciones molares (x, y, z) es diferente a la (1, 1, 2). Sin embargo, un aluminosilicato de litio presenta un coeficiente de dilatación térmica muy negativo únicamente cuando su composición es la de la β -eucryptita. Por lo tanto, el procedimiento de la técnica anterior permite obtener un coeficiente de dilatación térmica tan bajo como se desee únicamente a partir de una gran cantidad de β -eucryptita.
- 10 La solicitante también ha observado que durante la sinterización de una matriz de nitruro de silicio en la que se dispersan partículas cristalinas de β -eucryptitas, se produce una fusión de las partículas de β -eucryptita. La β -eucryptita obtenida después de enfriamiento por lo tanto está en forma amorfa. Sin embargo, la β -eucryptita en forma amorfa presenta un coeficiente de dilatación térmica más elevado que en su forma cristalina.
- 15 Por lo tanto, la invención tiene como objeto un procedimiento de fabricación de un material compuesto cerámico sinterizado a base de nitruro de silicio y β -eucryptita que comprende una etapa de preparación de una primera mezcla de un polvo de nitruro de silicio en forma cristalina y de un polvo de un primer aluminosilicato de litio en forma cristalina cuya composición es la siguiente $(\text{Li}_2\text{O})_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y (\text{SiO}_2)_z$, en el que la composición de aluminosilicato de litio es tal que el conjunto de las fracciones molares (x, y, z) es diferente del conjunto (1, 1, 2).
- 20 El procedimiento comprende un primer tratamiento térmico de un composite de nitruro de silicio y del primer aluminosilicato de litio obtenido a partir de la primera mezcla para sinterizar el nitruro de silicio y obtener un composite cerámico a base de nitruro de silicio y β -eucryptita.
- El primer tratamiento térmico se realiza a una primera temperatura superior a la temperatura de fusión de la β -eucryptita en las condiciones de operación del primer tratamiento térmico.
- 25 El procedimiento comprende un segundo tratamiento térmico para cristalizar la β -eucryptita, después del primer tratamiento térmico.
- El segundo tratamiento térmico comprende una etapa de nucleación a una temperatura de nucleación comprendida entre 600 °C y 680 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 h y 10 h y una etapa de crecimiento de gérmenes a una temperatura de crecimiento superior a la temperatura de nucleación, la temperatura de crecimiento estando comprendida entre 680 °C y 720 °C.
- 30 De acuerdo con una variante de la invención, el segundo tratamiento térmico se realiza después de haber dejado enfriar el composite cerámico obtenido después de la sinterización.
- De acuerdo con una variante de la invención, el procedimiento comprende previamente a la etapa de mezcla del polvo de nitruro de silicio y del primer aluminosilicato de litio, una etapa de lavado de un primer polvo de nitruro de silicio para eliminar la sílice que contamina el primer polvo de nitruro de silicio.
- 35 De acuerdo con una variante de la invención, el procedimiento comprende una etapa de fabricación de un polvo del primer aluminosilicato de litio que comprende:
- una etapa de preparación de una mezcla de polvos de carbonato de litio, alúmina y sílice en proporciones adecuadas para obtener el primer aluminosilicato de litio,
 - una etapa de calcinación de un polvo obtenido a partir de dicha mezcla para obtener el primer aluminosilicato de litio.
- 40
- De acuerdo con una variante de la invención, la etapa calcinación comprende una etapa de aumento de temperatura hasta una temperatura máxima seguida de una etapa de disminución de la temperatura que comienza en cuanto la temperatura ha alcanzado la temperatura máxima.
- 45 De acuerdo con una variante de la invención, los cristales del polvo de nitruro de silicio son de tamaño nanométrico o micrométrico y los cristales del polvo del primer aluminosilicato de litio son de tamaño nanométrico o micrométrico.
- El procedimiento según la invención permite asegurarse de que se obtiene un composite sinterizado a base de β -eucryptita y no a base de un LAS diferente a la β -eucryptita. De ese modo se pueden obtener composites que presentan un coeficiente de dilatación muy bajo, incluso un coeficiente de dilatación nulo, y que presentan además propiedades mecánicas compatibles con aplicaciones ópticas en el campo espacial.
- 50 Otras características y ventajas de la invención aparecerán con la lectura de la descripción detallada que sigue a continuación, realizada a modo de ejemplo no limitante y en referencia a las figuras adjuntas en las que:
- la figura 1 es un diagrama de flujo que representa las etapas del procedimiento según la invención,
 - la figura 2 es un diagrama de flujo que representa las etapas de un ejemplo del procedimiento para sintetizar un

LAS usado en el procedimiento según la invención.

De una figura a la otra, los mismos elementos se observan con las mismas referencias.

Las etapas del procedimiento de fabricación de un material compuesto cerámico a base de nitruro de silicio sinterizado y de β -eucryptita según la invención se representan en la figura 1.

- 5 El procedimiento según la invención comprende una etapa de preparación de una primera mezcla en solución 101 de un polvo de un primer aluminosilicato de litio LAS en estado cristalino (en referencia a la expresión en inglés "Lithium-Alumino-Silicate") en el que la composición es diferente a la de la β -eucryptita con un polvo de nitruro de silicio en forma cristalina y opcionalmente aditivos. La primera mezcla se prepara, por ejemplo, en dispersión acuosa o alcohólica.
- 10 De preferencia, se usan polvos que presentan partículas micrométricas o nanométricas de LAS y de nitruro de silicio.
- Al añadir bajas cantidades de LAS con respecto a la cantidad de nitruro de silicio, se conservan propiedades mecánicas aproximadas a las del nitruro de silicio.
- Opcionalmente se usan aditivos tales como adyuvantes de sinterización que son, por ejemplo, del tipo $Al_2O_3 + Y_2O_3$, $Y_2O_3 + MgO$, $Li_2O-Y_2O_3$, MgO , o Y_2O_3 .
- 15 La etapa de mezcla es, por ejemplo, una etapa de dispersión. Esta etapa permite dispersar el primer LAS. Esta etapa se realiza, por ejemplo, pasando la primera mezcla al frasco giratorio. A continuación la barbotina obtenida de ese modo se moldea 102. Por lo tanto es posible preparar formas diversas tales como tubos lacas sencillas eligiendo una forma de molde adecuada.
- 20 El composite obtenido se seca 104. El secado se realiza, por ejemplo, en horno. La etapa de secado se realiza de forma ventajosa después del desmoldeado de la pieza 103.
- Como variante, la barbotina obtenida durante la etapa 101 se seca (por ejemplo, mediante atomización y granulación, adición de agentes aglutinantes y plastificantes) a continuación se expresa con un procedimiento de prensado en frío o en caliente.
- 25 Como variante, la mezcla no se prepara en solución sino por vía seca, por ejemplo en frasco giratorio, y a continuación se prensa con un procedimiento de prensado en frío o en caliente.
- En esta etapa, la pieza obtenida por vertido o prensado en frío se puede mecanizar con el fin de proporcionarle una geometría compleja. Por ejemplo, es posible producir huecos en el interior del material bruto para aligerar la pieza.
- 30 Un tratamiento térmico previo 105 se realiza de forma ventajosa para desaglutinar el material bruto, es decir, hacer desaparecer el aglutinante orgánico usado para obtener un buen compactado de los polvos, a una temperatura previa T_p durante un período de tiempo D_p .
- El tratamiento térmico previo 105 consiste, por ejemplo, en llevar la pieza a una temperatura de 600 °C y mantenerla a esta temperatura durante una hora. Al aumento y/o la disminución de la temperatura le sigue por ejemplo, una progresión de 1 °C/min.
- 35 A continuación se realiza la sinterización 106 del nitruro de silicio realizando un primer tratamiento térmico del primer material compuesto tenido que es a base de nitruro de silicio y del primer aluminosilicato de litio. El primer tratamiento térmico consiste en llevar y mantener el primer composite a una primera temperatura T_1 durante un primer período de tiempo D_1 . El aumento de temperatura se realiza opcionalmente con la ayuda de una presión gaseosa o mecánica. El primer tratamiento térmico se realiza de forma ventajosa bajo una atmósfera inerte o a vacío.
- 40 El aumento de temperatura se puede realizar mediante calentamiento por radiación o corriente pulsada o microondas. La primera temperatura T_1 se elige para permitir la sinterización del nitruro de silicio. La primera temperatura T_1 es superior a la temperatura de fusión de la β -eucryptita en las condiciones de funcionamiento (en términos de presión, velocidad de aumento de temperatura, corriente, tiempo de mantenimiento a la temperatura de sinterización). A modo de ejemplo, la temperatura de fusión de la β -eucryptita es del orden de 1340 °C en las condiciones de sinterización naturales. La temperatura de sinterización es por ejemplo superior a 1340 °C. La T_1 se aplica durante un período de tiempo comprendido por ejemplo entre 0 h y 12 h.
- 45 Durante la sinterización 106, se pueden producir reacciones entre la sílice contenida en el primer aluminosilicato de litio y el nitruro de silicio.
- 50 Para combatir este efecto, la composición del primer aluminosilicato de litio se elige con un exceso o un defecto de sílice con respecto a la composición de la β -eucryptita de modo que este exceso o déficit corresponde precisamente a la cantidad de sílice que reacciona con el nitruro de silicio durante la sinterización. La elección de una composición con exceso o deficiencia de sílice depende del contenido de sílice del polvo de nitruro de silicio de partida. Por lo

5 tanto, después de la sinterización 106, se obtiene material compuesto cerámico sinterizado a base de nitruro de silicio y β -eucryptita. Se prevé un primer aluminosilicato de litio que presenta un déficit de sílice con respecto a la β -eucryptita en el caso de que la cantidad de sílice presente en el polvo de nitruro de silicio sea más elevada que la que reacciona durante la sinterización. Se prevé un exceso de sílice cuando la cantidad de sílice presente en el polvo de nitruro de silicio es menos importante que la que reacciona durante la sinterización.

10 También es posible preparar, previamente a la etapa de mezcla 101 nitruro de silicio y del primer LAS, un lavado de un primer polvo de nitruro de silicio, con el fin de eliminar la capa superficial de sílice que contamina clásicamente los polvos de nitruro de silicio. El polvo de nitruro de silicio que se mezcla 101 se obtiene con el primer aluminosilicato de litio. El lavado se realiza, por ejemplo, con ácido, por ejemplo ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, o una mezcla de ácidos. Suponiendo que al final del lavado, el nitruro de silicio no contenga sílice, es suficiente con ajustar la composición del primer aluminosilicato de litio con un ligero exceso de sílice con respecto a la β -eucryptita, el exceso correspondiendo la cantidad de sílice que reacciona con el nitruro de silicio. Al realizar esta etapa previa de lavado, es más fácil ajustar la composición del primer LAS ya que no es necesario evaluar la cantidad de sílice presente en el interior del nitruro de silicio. Solo se debe compensar la proporción de sílice que reacciona con el nitruro de silicio.

15 Cuanto más elevado es el tamaño de los cristales de nitruro de silicio, más elevada es la temperatura de sinterización de este material. Para disminuir al máximo la primera temperatura T1, de forma ventajosa se pueden usar polvos de nitruro de silicio de tamaño nanométrico. Esto permite además reducir la importancia de la reacción entre la sílice y el nitruro de silicio.

20 La temperatura de fusión de la β -eucryptita está comprendida entre 1340 °C y 1380 °C. La etapa de sinterización 106 del nitruro de silicio provoca la fusión de la β -eucryptita. La fusión de la β -eucryptita permite la sinterización en fase líquida del nitruro de silicio. Sin embargo, cuando la β -eucryptita fundida se enfría, permanece amorfa. La β -eucryptita no tiene un coeficiente de dilatación térmica tan bajo en el estado amorfo como en el estado cristalino.

25 Para mejorar la estabilidad dimensional del material compuesto cerámico sinterizado obtenido durante la sinterización del nitruro de silicio (es decir, para disminuir su coeficiente de dilatación térmica), se prevé un segundo tratamiento térmico 107 para cristalizar toda o parte de la β -eucryptita. Este tratamiento térmico se realiza llevando y manteniendo el composite cerámico obtenido después de la sinterización al menos una segunda temperatura T2 comprendida entre 500 °C y 800 °C. Estas temperaturas se determinan mediante análisis térmico diferencial de la fase vítrea LAS obtenida por fusión y templado de la β -eucryptita con fracciones molares: $x = 1$, $y = 1$ y $z = 2$.

30 Este segundo tratamiento térmico 107 permite obtener de la β -eucryptita mayoritariamente en forma cristalina que presenta un coeficiente de dilatación térmica negativo. Esta etapa permite disminuir el coeficiente de expansión térmica del composite cerámico. Se obtiene un material compuesto que es una cerámica cristalina a base de nitruro de silicio y β -eucryptita. La proporción relativa de nitruro de silicio y de β -eucryptita en el interior del composite determina el valor del coeficiente de dilatación térmica. Cuanto más elevados son la cantidad y la tasa de cristalinidad de la β -eucryptita, más bajo es el coeficiente de dilatación térmica del composite. Al permitir la etapa de
35 cristalización de la β -eucryptita obtener β -eucryptita mayoritariamente en forma cristalina, ésta permite limitar la cantidad de LAS necesaria en la mezcla inicial para obtener un material que presenta un coeficiente de dilatación térmica bajo y por lo tanto obtener un material compuesto que presenta propiedades mecánicas compatibles con las aplicaciones ópticas en el campo espacial. De forma ventajosa, la proporción másica del LAS en la mezcla inicial está comprendida entre un 0 % y un 25 %, preferentemente entre un 10 % y un 15 %.

40 El segundo tratamiento térmico 107 se realiza de forma ventajosa después de haber dejado enfriar la pieza después de la sinterización 106.

45 El segundo tratamiento térmico 107 comprende una fase de nucleación a una temperatura de nucleación comprendida entre 600 °C y 680 °C, por ejemplo a 640 °C, durante un periodo de tiempo de nucleación. La duración de la nucleación está comprendida entre 2 h y 10 h, y por ejemplo, es igual a 2 h. La fase de nucleación va seguida por una fase de crecimiento de gérmenes. La fase de crecimiento de los gérmenes se realiza a una temperatura de crecimiento comprendida entre 680 °C y 720 °C, por ejemplo a 690 °C, durante un periodo de crecimiento. El periodo de crecimiento es, por ejemplo, igual proximal 10 h.

El tratamiento de cristalización permite obtener β -eucryptita cristalizará en un nitruro de silicio sinterizado al tiempo que la temperatura de fusión de la β -eucryptita es inferior la temperatura de sinterización del nitruro de silicio.

50 A continuación la pieza obtenida se puede mecanizar y rectificar de forma ventajosa incluso pulir en el caso de un espejo.

55 Por último se obtiene material compuesto en el que coeficiente de dilatación del composite es inferior al del nitruro de silicio original y se puede ajustar de forma precisa en función de la proporción volumétrica entre el primer LAS y el nitruro de silicio y además por la duración del segundo tratamiento térmico que determina la tasa de cristalinidad de las partículas de β -eucryptita.

Con el fin de mejorar las propiedades de conducción térmica de este material, se puede concebir la previsión de una etapa de adición de partículas suplementarias tales como nanotubos de carbono, por ejemplo. Esta adición se

realiza durante la fase de mezcla 101 del nitruro de silicio y de la β -eucryptita.

En la figura 2, se han representado las etapas de un ejemplo del procedimiento de síntesis del primer aluminosilicato de litio LAS. El LAS se puede obtener por supuesto mediante cualquier otro procedimiento que permita sintetizar LAS de tamaño micrométrico o nanométrico.

- 5 Se prepara una mezcla 200 de polvos de carbonato de litio Li_2CO_3 , alúmina Al_2O_3 y sílice SiO_2 en proporciones adecuadas para obtener el primer aluminosilicato de litio. Esta mezcla se prepara con exceso o defecto de sílice con respecto a las proporciones que son necesarias para obtener la β -eucryptita.

La mezcla obtenida se pone en solución acuosa 201 a razón, por ejemplo, de un 50 % en masa de la mezcla. En la solución se introduce opcionalmente un agente dispersante, por ejemplo, un Poliacrilato.

- 10 Por ejemplo, se prepara una solución en la que un 50 % de la masa se obtiene a partir de la mezcla que se ha obtenido anteriormente y un 0,15 % de la masa corresponde a un agente dispersante. A continuación la solución se dispersa 202. La dispersión se prepara, por ejemplo, por medio de un frasco giratorio con bolas de circonio durante 24 h.

- 15 La barbotina obtenida a continuación se seca 203. El secado se realiza, por ejemplo, en horno a 110 °C. Esta operación continúa hasta que la pérdida de masa sea nula.

- El procedimiento comprende a continuación una etapa de calcinación 204 del polvo secado a una temperatura máxima. La función de la etapa de calcinación es crear las condiciones para obtener una reacción en estado sólido entre los polvos de carbonato de litio Li_2CO_3 , alúmina Al_2O_3 y sílice SiO_2 con el fin de obtener el primer LAS. De forma ventajosa, la etapa de calcinación comprende una etapa de aumento de temperatura hasta una temperatura máxima $T_{\text{máx}}$ y a continuación una etapa de disminución de la temperatura que comienza desde el momento en el que se alcanza la temperatura máxima. Dicho de otro modo, se permanece a la temperatura máxima durante un tiempo nulo. La solicitante ha observado que la ausencia de etapa de temperatura a $T_{\text{máx}}$ permite evitar la densificación o la sinterización del primer LAS obtenido, lo que no es el caso cuando el polvo se mantiene a la temperatura máxima durante un período de duración largo. Como variante, la calcinación se puede realizar hasta una temperatura máxima $T_{\text{máx}}$ con un mantenimiento de la temperatura durante un periodo de tiempo determinado previamente si se quiere usar una β -eucryptita de tamaño más elevado. Cuanto más elevada es la duración de la etapa, más elevada es la densificación.

- 30 El polvo secado se calcina, por ejemplo, en un horno según el siguiente protocolo: aumento a 1050 °C a razón de 5 °C.min⁻¹ a continuación de la temperatura alcanzada, enfriamiento a razón de 5 °C.min⁻¹ hasta 200 °C y enfriamiento natural.

El polvo calcinado a continuación se tritura 205 en solución acuosa para obtener partículas de tamaño nanométrico o micrométrico. La trituración se realiza, por ejemplo mediante abrasión.

Por ejemplo, se prepara una solución acuosa que presenta un 40 % en masa de materia seca. La solución acuosa a continuación se tritura con un aparato de abrasión durante 6 h a 500 vueltas.min⁻¹.

- 35 A continuación la solución se seca 206.

El secado se realiza, por ejemplo, por medio de un rotavapor a 70 °C a una presión de 30 kPa.

Por último el polvo de LAS se tritura 207 y se tamiza 208.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un material compuesto cerámico sinterizado a base de nitruro de silicio y β -eucryptita que comprende una etapa de preparación de una primera mezcla (101) de un polvo de nitruro de silicio en forma cristalina y de un polvo de un primer aluminosilicato de litio en forma cristalina cuya composición es la siguiente $(\text{Li}_2\text{O})_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y (\text{SiO}_2)_z$, **caracterizado porque** la composición de aluminosilicato de litio es tal que el conjunto de las fracciones molares (x, y, z) es diferente del conjunto (1, 1, 2),
 5 comprendiendo el procedimiento un primer tratamiento térmico (106) de un composite de nitruro de silicio y del primer aluminosilicato de litio obtenido a partir de la primera mezcla para sinterizar el nitruro de silicio y obtener un composite cerámico a base de nitruro de silicio y β -eucryptita, siendo realizado el primer tratamiento térmico (106) a
 10 una primera temperatura superior a la temperatura de fusión de la β -eucryptita en las condiciones de operación del primer tratamiento térmico, comprendiendo el procedimiento, después del primer tratamiento térmico (106), un segundo tratamiento térmico (107) para cristalizar la β -eucryptita, comprendiendo el segundo tratamiento térmico (107) una etapa de nucleación a una temperatura de nucleación comprendida entre 600 °C y 680 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 h y 10 h y una etapa de crecimiento de gérmenes a una temperatura de crecimiento superior a la temperatura de nucleación, estando comprendida la temperatura de crecimiento entre
 15 680 °C y 720 °C.
2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación precedente, que comprende, previamente a la etapa de mezcla (101) del polvo de nitruro de silicio y del primer aluminosilicato de litio, una etapa de lavado de un primer polvo de nitruro de silicio para eliminar la sílice que contamina el primer polvo de nitruro de silicio
- 20 3. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende una etapa de fabricación de un polvo del primer aluminosilicato de litio que comprende:
- una etapa de preparación (200) de una mezcla de polvos de carbonato de litio, alúmina y sílice en proporciones adecuadas para obtener el primer aluminosilicato de litio,
 - una etapa de calcinación (204) de un polvo obtenido a partir de dicha mezcla para obtener el primer aluminosilicato de litio.
- 25 4. Procedimiento de fabricación según la reivindicación precedente, en el que la etapa de calcinación (204) comprende una etapa de aumento de temperatura hasta una temperatura máxima seguida de una etapa de disminución de la temperatura que comienza en cuanto la temperatura ha alcanzado la temperatura máxima.
5. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los cristales del polvo de nitruro de silicio son de tamaño nanométrico o micrométrico y en el que los cristales del polvo del primer aluminosilicato de litio son de tamaño nanométrico o micrométrico.
- 30 6. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el segundo tratamiento térmico se realiza después de haber dejado enfriar la pieza después de la sinterización.
7. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que una proporción másica del primer aluminosilicato de litio en la mezcla inicial está comprendida entre un 0 % y un 25 %.
- 35 8. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que una proporción másica del primer aluminosilicato de litio en la mezcla inicial está comprendida entre un 10 % y un 15 %.
9. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que una proporción másica del primer aluminosilicato de litio en la mezcla inicial está comprendida entre un 10 % y un 25 %.

40

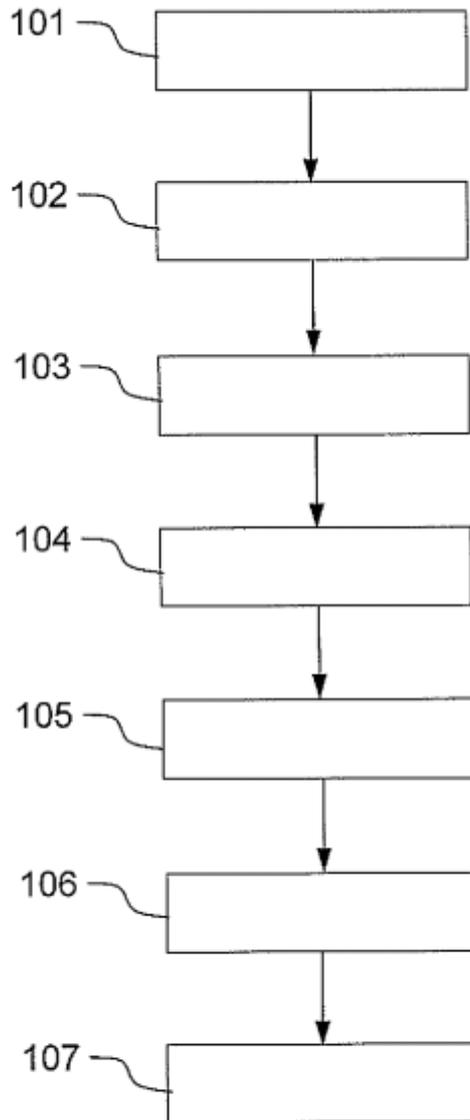


FIG.1

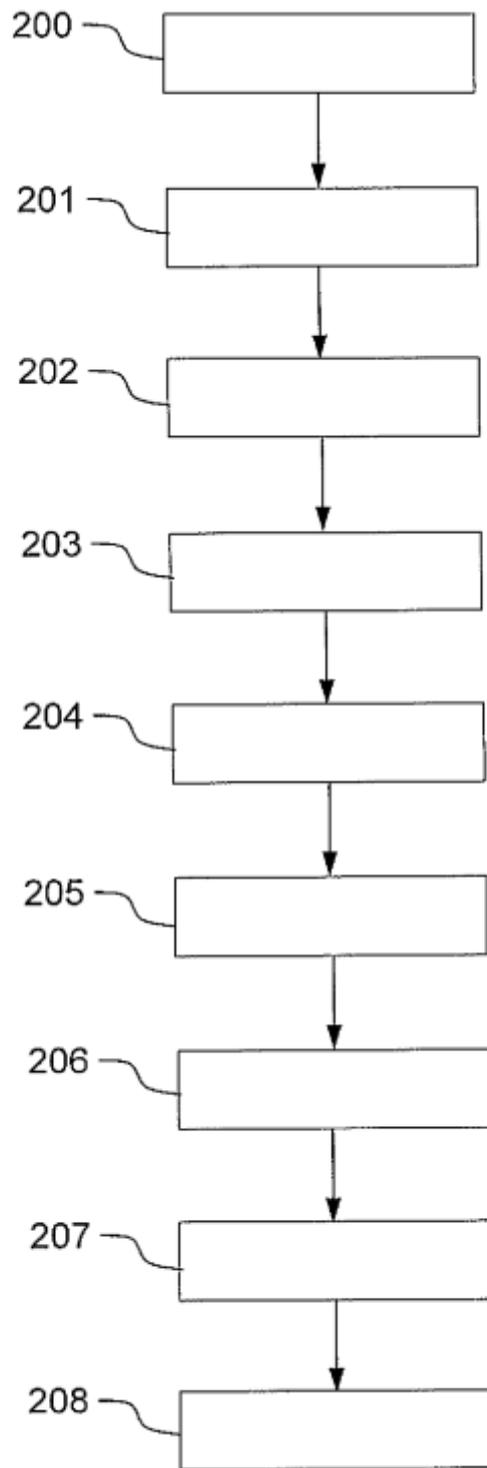


FIG.2