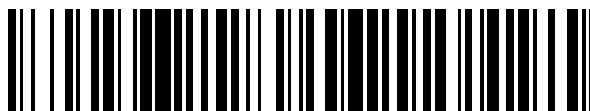


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 436**

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)

C04B 35/488 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2015** **PCT/IT2015/000036**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015** **WO15125167**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2015** **E 15714676 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019** **EP 3107861**

54 Título: **Proceso para la producción de compuestos cerámicos multifásicos basados en circona**

30 Prioridad:

21.02.2014 IT TO20140144

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

13.07.2020

73 Titular/es:

POLITECNICO DI TORINO (20.0%)

Corso Duca degli Abruzzi 24

10129 Torino, IT;

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES

APPLIQUÉES DE LYON (20.0%);

DOCERAM MEDICAL CERAMICS GMBH (20.0%);

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 (UCBL)
(20.0%) y

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (20.0%)

72 Inventor/es:

MONTANARO, LAURA;

PALMERO, PAOLA;

CHEVALIER, JEROME;

REVERON, HELEN y

FUERDERER, TOBIAS

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 773 436 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

Proceso para la producción de compuestos cerámicos multifásicos basados en circonita

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para producir compuestos cerámicos multifásicos basados en circonita, con composición, microestructura y propiedades controladas.

10 La circonita estabilizada en fase tetragonal hoy en día es una de las cerámicas tecnológicas con mayor interés industrial, debido a sus excelentes propiedades mecánicas (resistencia a la fractura, resistencia a la flexión, dureza, resistencia a la abrasión) y químico-físicas (propiedades ópticas, biocompatibilidad, resistencia a la corrosión), que permiten su uso también en el campo biomédico. Por ejemplo, la circonita estabilizada por itrio (Y-ZrO_2) tiene una resistencia a la flexión muy alta y una alta dureza y resistencia a la fractura. Sin embargo, este material puede estar sujeto a fenómenos de degradación severos en condiciones hidrotérmicas (a baja temperatura y con humedad) que pueden limitar drásticamente el rendimiento y la vida útil de los dispositivos biomédicos o de los componentes mecánicos hechos de circonita.

15 Una alternativa está dada por la circonita estabilizada por óxido de cerio (Ce-ZrO_2), que no muestra tales fenómenos de envejecimiento, pero, sin embargo, tiene un tamaño de grano mayor que Y-ZrO_2 y una resistencia siguiente inferior a la fractura. La literatura científica reciente ha demostrado que es posible resolver tales problemas gracias al uso de una o más fases cerámicas de refuerzo, una de las cuales es con morfología equiaxial (cuyo papel es limitar el crecimiento de Ce-ZrO_2 durante los ciclos de sinterización y, por lo tanto, aumenta su resistencia a la fractura) mientras que uno tiene una morfología alargada (con el fin de aumentar adicionalmente la resistencia del material a través de mecanismos de desviación de grietas).

20 La literatura científica ha demostrado, además, recientemente que es posible obtener excelentes prestaciones mecánicas al agregar a la circonita una segunda fase particulada o espinela de aluminio y magnesio y una segunda fase con morfología alargada, otros aluminatos complejos u otras fases con estructura de plomo magnético.

25 Sin embargo, la composición química de las fases con morfología alargada es a menudo compleja: en particular, la elaboración y las propiedades de tales materiales compuestos se han descrito en algunas patentes anteriores en las que, en particular:

30 – Los documentos núms. WO2008/040813 y US2009/0292366 describen la elaboración y el uso de cerámicas compuestas a base de circonita (estabilizadas tanto por itrio como por cerio), alúmina y aluminatos con morfología alargada, de una composición genérica de $\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$ (en la cual RE designa metales de tierras raras), que contienen lantano. Dichos materiales se obtienen mediante la mezcla de óxidos, granulados a través de un secador de aerosol, prensados y sinterizados, y tienen una resistencia a la fractura ≥ 800 MPa (DIN EN ISO 6872), resistencia a la fractura ≥ 6 MPa.m^{1/2} (DIN CEN/TS 14425-5), módulo elástico ≤ 250 GPa (DIN EN 843 Parte 2) y dureza ($\text{HV}_{0.5}$) ≤ 1500 (DIN 50113). El material obtenido es útil para usos biomédicos, tales como prótesis de dientes, cadera, rodilla, hombro o dedos;

35 – El documento núm. JP5301767 describe la elaboración de compuestos a base de circonita (estabilizados por cerio), alúmina, aluminato de lantano y óxido de manganeso a una mayor resistencia a la flexión y resistencia a la fractura. El aluminato de lantano se obtiene mediante la mezcla de oxalato de lantano y alúmina de transición, que se calcina y luego se incorpora a la mezcla con los otros óxidos que lo componen;

40 – Los documentos núms. WO2011/000390 y US2012/0163744 describen la elaboración y las propiedades mecánicas de los compuestos a base de circonita (estabilizados por itrios y cerios), alúmina y aluminatos metálicos en barra. El material compuesto se obtiene a través de la nebulización de una suspensión que contiene los tres óxidos o circonita, alúmina y un precursor de aluminato, luego se prensa y sinteriza.

45 Por lo tanto, la técnica anterior propone todos los procesos en los cuales los materiales compuestos se obtienen a través de la mezcla mecánica de sus fases componentes, introducidas como polvos.

50 Además, en los procesos de la técnica anterior relacionados con sistemas trifásicos (por ejemplo, en el sistema de alúmina-circonita-YAG) no es posible verificar el contenido del estabilizador necesario para obtener circonita, a temperatura ambiente, bajo una fase tetragonal, con la estabilización subsiguiente de la fase cúbica, mucho menos interesante desde el punto de vista mecánico. En consecuencia, tales materiales tienen propiedades mecánicas limitadas y son poco interesantes desde el punto de vista de su aplicabilidad industrial.

55 La técnica anterior propone, además, algunos procesos de modificación de superficie de polvos cerámicos, destinados a elaborar polvos compuestos. En particular:

60 – El documento núm. US2012/0238437 describe un proceso para elaborar nanocompuestos en el sistema alúmina-circonita, a través de la modificación de la superficie de polvos comerciales de alúmina o circonita con precursores orgánicos de las segundas fases, a través de una reacción superficial entre alcóxidos metálicos y grupos hidroxilo de las partículas de la matriz. Por lo tanto, dicho proceso implica el uso de precursores orgánicos y medios orgánicos de

dispersión/solubilización, tales como el etanol absoluto. Además, el proceso descrito se limita a la preparación de compuestos de dos fases y da lugar a microestructuras "comunes" en donde todas las fases tienen morfología equiaxial;

– El documento núm. US7407690 describe un método para una modificación químico-física de la superficie de polvos de titanio para un tratamiento con ácido sulfúrico, con el fin de inducir la formación de una capa superficial de fosfato de titanio. Después, la suspensión se agrega con una base fuerte (KOH) que transforma el fosfato en titanato de potasio (K_2TiO_3). El proceso aún puede usar una etapa de acidificación (HCl) para transformar el titanato de la superficie en una capa hidratada y gelificada, con la fórmula genérica $Ti(OH)_4$. Dicho producto puede secarse o, además, doparse (con metales, tales como sales o en forma coloidal, o compuestos orgánicos) para crear una capa superficial adicional, con una composición diferente, en las partículas de titanio. Dicho proceso consiste principalmente en un mecanismo para resolver el titanio que precipita de la superficie, con la formación de una capa gelificada, que a su vez puede incorporar dopantes adicionales orgánicos/inorgánicos. Además, también cuando se usa alúmina o circonita como material básico, el proceso descrito tiene que incorporar la formación de la capa superficial de fosfato de titanio.

Por lo tanto, los procesos conocidos para la modificación de la superficie de los polvos cerámicos se usan ampliamente para impartir propiedades específicas a los polvos compuestos que van a obtenerse. Muy raramente, tales procesos tienen como objetivo preparar polvos compuestos, a través de sus recubrimientos con métodos químico-físicos o métodos de precipitación, en los que un precursor orgánico o inorgánico de la segunda fase se deposita en la superficie y se convierte en la fase final a través de un tratamiento adecuado de calor.

Los procesos para producir sistemas cerámicos complejos se conocen en la técnica, sin embargo, todavía tienen algunos problemas tecnológicos en cuanto a composición y control microestructural. De hecho, como resultado de lo anterior, las cerámicas compuestas (bifásicas o multifásicas) generalmente se producen a través de un proceso de mezcla mecánica convencional de sus polvos de composición (o sus precursores, pero siempre en forma de polvos de óxido), lo que genera materiales que pueden tener limitaciones severas en cuanto a pureza de las fases finales, control de microestructura (homogeneidad), contenido de estabilización de circonita. Con el fin de resolver tales problemas, la técnica anterior proporciona el uso de una síntesis húmeda (sol-gel, coprecipitación, etc.) que, sin embargo, a menudo da lugar a productos que tienen una aglomeración severa de partículas primarias y una dificultad para reproducir las características del polvo cuando el proceso se implementa a escala industrial.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es resolver los problemas de la técnica anterior al proporcionar un proceso para producir materiales cerámicos compuestos y materiales cerámicos nanocompuestos, dirigidos en particular a la preparación de cerámicas de óxido a base de circonita (preferentemente estabilizadas por óxido de cerio), que contienen dos o más fases secundarias, tales fases secundarias se seleccionan adecuadamente con el fin de aumentar las propiedades mecánicas, la duración y la fiabilidad de la circonita, lo que permite obtener materiales y componentes que pueden aplicarse en múltiples entornos (sector biomédico, componentes mecánicos, herramientas de corte, etc.).

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir compuestos cerámicos multifásicos basados en circonita, que permite controlar y modular estrictamente múltiples parámetros tales como el contenido de óxido estabilizante en la matriz de circonita, la composición química de las fases y sus morfologías, la microestructura del material, y las propiedades finales (físicas, ópticas, mecánicas).

Además, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir compuestos cerámicos multifásicos basados en circonita, que permita verificar la concentración de estabilizador para la matriz de circonita con tasas de variación de 0,1 % (o más bajas) y obtener todas las fases finales con sus debidas purezas y estequiometría, incluso en el caso de fases de múltiples cationes.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir compuestos cerámicos multifásicos basados en circonita que garantice un nivel de contacto y mezcla que sea más estrecho que lo propuesto por la técnica anterior, ya que solo la matriz de circonita se usa como polvo (posiblemente nanométrico) bien disperso en un medio acuoso, en el cual se disuelven las sales metálicas precursoras de las segundas fases.

Además, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir compuestos cerámicos multifásicos a base de circonita, que comprende una etapa de secado capaz de permitir obtener gránulos "blandos", carentes de agregados y, por lo tanto, capaces de dispersarse fácilmente en una suspensión acuosa.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir compuestos cerámicos multifásicos a base de circonita que, a través de una modificación adecuada de algunos parámetros del proceso, tales como, por ejemplo, la composición química de la solución acuosa a mezclar con la suspensión cerámica, la concentración de las mismas soluciones y suspensiones, el pretratamiento térmico de los polvos dopados, permiten modular fácilmente de forma controlada los parámetros de composición y del polvo microestructural, con el fin de optimizar las propiedades del material final en vistas de sus aplicaciones específicas.

Los otros objetos y ventajas anteriores de la invención, como se verá a partir de la siguiente descripción, se obtienen con un proceso según se reivindica en la reivindicación 1. Las modalidades preferidas y las variaciones no triviales de la presente invención son el tema de las reivindicaciones dependientes.

Se pretende que todas las reivindicaciones adjuntas sean una parte integral de la presente descripción.

Será inmediatamente obvio que pueden hacerse numerosas variaciones y modificaciones (por ejemplo, relacionadas con la forma, tamaños, disposiciones y partes con funcionalidad equivalente) a lo que se describe, sin apartarse del alcance de la invención como aparece en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se describirá mejor mediante algunas modalidades preferidas de ésta, proporcionadas como un ejemplo no limitante, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

– La Figura 1 muestra una microestructura de un material sinterizado a través de una etapa del proceso de acuerdo con la presente invención;

– La Figura 2 muestra una micrografía TEM del material sinterizado de la Figura 1;

– La Figura 3 muestra un gráfico que representa el espectro de difracción de rayos X del material sinterizado de las Figuras 1 y 2;

– La Figura 4 muestra un gráfico que representa la relación entre la resistencia a la flexión y la resistencia a la fractura en función del contenido de cerio;

– Las Figuras 5a y 5b muestran imágenes SEM de otro material sinterizado a través de una etapa del proceso de acuerdo con la presente invención, a bajo y alto aumento respectivamente; y

– Las Figuras 6a y 6b muestran imágenes SEM de otro material sinterizado a través de una etapa del proceso de acuerdo con la presente invención, a bajo y alto aumento respectivamente.

En particular, el proceso para producir materiales compuestos multifásicos de cerámica basados en circona comprende las etapas de:

a) proporcionar al menos una suspensión cerámica, llamada suspensión A, mediante la dispersión de al menos un polvo cerámico de circona en al menos un medio acuoso para obtener al menos una matriz para dicho material compuesto;

b) proporcionar al menos una solución acuosa, llamada solución B, que contiene uno o más precursores inorgánicos y agregar la solución acuosa B a la suspensión cerámica A para modificar la superficie del polvo cerámico de circona y obtener al menos una suspensión modificada, llamada suspensión C;

c) secar rápidamente la suspensión C modificada para obtener al menos un polvo con aditivo, donde "rápidamente" significa un secado que se realiza en un tiempo del orden de milisegundos, la etapa c) comprende la subetapa c1) de nebulizar dicha suspensión modificada C en una temperatura entre 80 °C y 200 °C, la subetapa c1) que proporciona el suministro de al menos una boquilla de un nebulizador con dicha suspensión modificada C, la boquilla está adaptada para transformar la suspensión modificada C en un aerosol de microgotas;

d) tratamiento térmico del polvo con aditivo, llamado polvo D, para obtener al menos un polvo de circona recubierto en su superficie por segundas fases; y

e) formar el polvo de circona recubierto en su superficie por segundas fases.

Preferentemente, el polvo cerámico de circona que se usa en la etapa a) del proceso de acuerdo con la presente invención tiene una estructura nanocristalina y, ventajosamente, es de un tipo disponible comercialmente. El polvo cerámico de circona puede ser puro, es decir, exento de óxidos estabilizantes, o contener uno o más estabilizadores en solución sólida, y preferentemente óxido de cerio, óxido de itrio u óxido de cerio añadido con uno o más de otros estabilizadores, u óxido de itrio añadido con uno o más de otros estabilizadores. El óxido de cerio, si está presente, puede estar contenido en una relación molar entre 5 % y 15 % con respecto a la circona. El óxido de itrio, si está presente, puede estar contenido en una relación molar entre 1 % y 10 % con respecto a la circona. El polvo cerámico de circona tiene preferentemente un tamaño de grano nanométrico o submicrométrico.

Preferentemente, el medio acuoso es agua desionizada y el polvo cerámico de circona se dispersa en dicha agua desionizada con una relación en peso de polvo: agua entre 1:1 y 1:20.

Preferentemente, la etapa a) comprende, además, la subetapa a1) de dispersar la suspensión del polvo cerámico en medio acuoso a través de al menos una máquina de molienda de bolas, con una relación en peso polvo:bolas entre 1:1 y 1:20. Preferentemente, la dispersión de la subetapa a1) se llevará a cabo durante un tiempo suficiente para desagregar los posibles agregados presentes en el polvo, dicho tiempo será preferentemente entre 1 y 50 h.

Con mayor preferencia, la etapa a) comprende la subetapa a2) de establecer el valor de pH de la suspensión cerámica A y mantener dicho valor durante toda la etapa de dispersión a) del proceso de acuerdo con la presente invención: en particular, el pH debe ser elegido adecuadamente, es decir, con el fin de garantizar que no haya disolución, ni siquiera parcial, del polvo y/o los posibles óxidos estabilizantes. De acuerdo con el polvo de circonita que se selecciona y las segundas fases que deben desarrollarse, el valor de pH se establecerá en un intervalo entre 2 y 12 y se mantendrá como tal durante toda la etapa de dispersión. A partir de la etapa a) del proceso de acuerdo con la presente invención, se obtiene de esta manera una suspensión cerámica A, adecuadamente dispersada y regulada a su pH necesario.

En particular, en la etapa b) del proceso de acuerdo con la presente invención, se prepara una solución acuosa B, que contiene los precursores inorgánicos metálicos de las segundas fases que tienen que desarrollarse en el material compuesto final. Preferentemente, tales precursores comprenden una o más sales inorgánicas, en particular elegidas entre cloruros anhidros o hidratados, nitratos. Tales precursores inorgánicos pueden comprender sales de cerio, itrio, aluminio, magnesio, estroncio, lantano y/o manganeso. La solución acuosa B tiene preferentemente una concentración incluida entre 1 y 500 g/L, y el pH de dicha solución acuosa debe controlarse estrictamente, con el fin de evitar la precipitación, incluso parcial solamente, de sales tales como hidróxidos u otros precipitados sólidos. En particular, la etapa b) comprende la subetapa b1) de agregar gota a gota la solución acuosa B a la suspensión cerámica A, esta última mantenida bajo agitación magnética. Durante todo la subetapa b1) de agregar la solución acuosa B a la suspensión cerámica A para obtener la suspensión con aditivo, C, la etapa b) puede comprender, además, la subetapa b2) de verificar con precisión el valor de pH de la suspensión cerámica A, con el fin de evitar por un lado, la solubilización del polvo de circonita (o de los óxidos estabilizantes contenidos en ese sentido) y por el otro lado la precipitación de las sales metálicas.

En particular, la etapa c) del proceso de acuerdo con la presente invención proporciona que la suspensión con aditivo C se seque instantáneamente de manera controlada. La etapa de nebulización c1), realizada en el intervalo de temperatura entre aproximadamente 80 °C y aproximadamente 200 °C, garantizará la evaporación del solvente acuoso de la suspensión con aditivo C en un tiempo muy corto, del orden de milisegundos, y se obtiene el polvo D con aditivo. En particular, el polvo D con aditivo obtenido como producto de la etapa de secado c) del proceso de acuerdo con la presente invención aparece como gránulos con morfología esférica compuesta de polvo de circonita, cuya superficie está recubierta uniformemente con una capa que contiene los precursores de la(s) segunda(s) fase(s) deseada(s). Dicha capa superficial tiene una naturaleza esencialmente amorfa.

En particular, durante la etapa d) del proceso de acuerdo con la presente invención, el polvo D con aditivo se somete a tratamientos térmicos específicos, realizados con dos objetivos diferentes: el primero induce la descomposición térmica de los subproductos de reacción que se forman en las etapas anteriores a), b) y c), y el segundo es convertir la capa amorfa superficial, que recubre los polvos cerámicos de circonita y que contiene los precursores inorgánicos metálicos de las segundas fases, en productos con un cierto grado de cristalinidad. Con el fin de obtener el primer objetivo anterior, la etapa d) del proceso de acuerdo con la presente invención comprende una subetapa d1) de un primer tratamiento térmico que proporciona el calentamiento de dicho polvo con aditivo D a una temperatura entre 200 °C y 800 °C durante un tiempo entre 1 y 20 horas, y con una velocidad de enfriamiento y calentamiento entre 1 y 20 °C/min. Con el fin de obtener el segundo objetivo anterior, la etapa d) del proceso de acuerdo con la presente invención puede comprender además una subetapa d2), después de la subetapa d1), de un segundo tratamiento térmico que permite calentar el polvo que sale de dicha subetapa d2) a una temperatura entre 500 °C y 1300 °C durante un tiempo entre 1 y 20 horas, y con una velocidad de enfriamiento y calentamiento entre 1 y 20 °C/min. El producto que se obtiene de la etapa d) del proceso de acuerdo con la presente invención, y en particular de las subetapas d1) y d2), es un polvo de circonita recubierto en su superficie por segundas fases que pueden ser amorfas, cristalinas o parcialmente amorfas y cristalinas. Si los productos de superficie tienen una naturaleza cristalina, pueden tener la composición química de las fases finales secundarias que tienen que desarrollarse o tener una composición metaestable o intermedia. En particular, dicho polvo de circonita recubierto en su superficie se obtiene como gránulos relativamente blandos, que pueden dispersarse fácilmente en un medio acuoso (por ejemplo, mediante "molienda de bolas", en un intervalo de tiempo entre 5 y 50 horas).

En particular, la etapa e) de formar el polvo de circonita recubierto en su superficie por segundas fases puede comprender una subetapa e1) de formación en seco (prensado) o en humedad (fundido en un troquel) de dicho polvo de circonita recubierto en su superficie por segundas fases y la siguiente subetapa e2) de sinterización natural (a presión ambiente, en aire) cuyo ciclo térmico se controlará estrictamente, con el fin de obtener cerámicas con densidad teórica y microestructura final controladas.

La presente invención se aclara mediante los siguientes Ejemplos, aunque no se limita a tan pocos ejemplos.

El propósito de estos Ejemplos es mostrar las capacidades del proceso de acuerdo con la presente invención en la verificación y modulación de múltiples parámetros, tales como parámetros de composición, microestructurales, morfológicos, físicos, mecánicos, etc. Dicha verificación se realiza a través de la modificación simple, pero dirigida, de algunos parámetros específicos del proceso, tales como, por ejemplo, la composición química de la solución salina, la concentración de algunas sales metálicas en la misma solución, el ciclo de sinterización de la cerámica cruda.

El Ejemplo 1 muestra las capacidades del proceso para verificar rigurosamente el contenido de cerio, un óxido estabilizador de la circonita tetragonal, y el papel del contenido de cerio en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales sinterizados. En particular, esta verificación permite modular las propiedades mecánicas (dureza, resistencia

a la flexión, resistencia a la fractura) y físicas (capacidad de la circona de transformarse y su estabilidad en un entorno hidrotérmico), lo que permite obtener un rendimiento óptimo global del compuesto cerámico.

El proceso de acuerdo con la presente invención permite, además, desarrollar in situ la segunda y tercera fases deseadas, ya que estas fases cristalizan de manera homogénea en toda la superficie del polvo de circona comercial, a través de un tratamiento adecuado de precalentamiento y/o un ciclo de sinterización de las fases d) y e). Tal aspecto se muestra en el Ejemplo 2 que se propone a continuación, en donde el papel del ciclo de sinterización de la subetapa e2) se señala en el desarrollo microestructural y morfológico de los compuestos cerámicos, posiblemente debido al mecanismo de formación in situ durante el proceso térmico de la etapa d).

EJEMPLO 1

Se dispersan suspensiones acuosas, 33 % en peso, que contienen 100 g de polvo comercial de circona estabilizado con cerio (estabilizado con 10 % molar de cerio) a través de molienda de bolas durante aproximadamente 15 horas, mediante el uso de bolas de circona (diámetro de bola igual a 2 mm; relación en peso polvo de circona:bolas igual a 1:8). El pH de las suspensiones se lleva a 3 mediante la adición de ácido clorhídrico diluido.

Se preparan cuatro soluciones acuosas, cada una de las cuales contiene nitrato de aluminio, nitrato de estroncio, cerio y nitrato de amonio no anhidro. En estas cuatro soluciones, la concentración de nitrato de aluminio y estroncio se mantiene constante. Por el contrario, la concentración de cerio y nitrato de amonio se incrementa progresivamente. La concentración de sales metálicas en las cuatro formulaciones se muestra en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Formulación	Al (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (g/mL)	Sr(NO ₃) ₂ (g/mL)	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ (g/mL)
A	1,5	0,06	/
B	1,5	0,06	0,08
C	1,5	0,06	0,165
D	1,5	0,06	0,246

Las cuatro soluciones salinas se agregan a todas las suspensiones cerámicas adecuadamente dispersas. Las cuatro mezclas se mantienen bajo agitación magnética durante dos horas. Posteriormente, las mezclas se secan a través de un nebulizador, mediante el uso de una temperatura de nebulización igual a 140 °C. Los polvos nebulizados se someten a tratamientos térmicos; el primero se realiza a 600 °C, durante 1 hora; el segundo a 1150 °C, durante 30 minutos.

Los polvos tratados térmicamente se dispersan aún más a través de molienda de bolas, mediante el uso de agua desionizada como medio de dispersión y bolas de molienda hechas de circona. A las cuatro formulaciones, se agrega un agente dispersante comercial (Duramax D3005) en una concentración igual al 3 % en peso con respecto al polvo cerámico. Las cuatro suspensiones dispersas se funden en troqueles porosos hechos de alúmina. Los cuerpos crudos retirados de los troqueles porosos se secan durante aproximadamente una semana en condiciones controladas de temperatura y humedad. Al alcanzar una masa constante, las cerámicas crudas se someten a un ciclo de sinterización que se realiza a 1450 °C durante 1 hora. De acuerdo con las diferentes formulaciones que se usan en la síntesis, los materiales sinterizados se llaman 1A, 1B, 1C y 1D.

Los materiales sinterizados se someten a las siguientes caracterizaciones físicas:

1) medida de la densidad del material sinterizado, a través de un equilibrio de Arquímedes, de acuerdo con los modos descritos en las Normas ASTM C373-88 (2006);

2) análisis de las fases cristalinas presentes, a través de la difracción de rayos X (DRX). El mismo análisis también permite determinar la fracción (X_m) y el volumen (V_m) de circona monoclinal en la superficie de los materiales sinterizados, mediante la aplicación de la relación Toraya:

$$V_m = \frac{1.311 \cdot X_m}{1 + 0.311 \cdot X_m} \quad (1)$$

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_m(111)} \quad (2)$$

en la cual $I_x(hkl)$ designa la intensidad del pico de difracción que corresponde al plano hkl de la fase x , donde x puede designar la fase monoclinal (m) o tetragonal (t).

El mismo análisis puede realizarse en la superficie de fractura de los materiales, lo que permite definir la capacidad de la circonita para transformarse de la fase tetragonal a la fase monoclin. La capacidad de transformación (T) se define de hecho por la siguiente expresión:

$$T = [(V_m)_f - (V_m)_p] \cdot 100 \quad (3)$$

en la cual $(V_m)_f$ y $(V_m)_p$ designan respectivamente el volumen de circonita monoclin en la superficie de fractura y en la superficie limpia.

3) análisis microestructural, a través del microscopio electrónico de barrido (SEM) y del microscopio de emisión de campo (FESEM) y del microscopio electrónico de transmisión (TEM);

4) evaluación de la estabilidad de la circonita en condiciones hidrotérmicas, de acuerdo con las Normas ISO13356, mediante la prueba de los materiales en un autoclave (presión 2 bar, con vapor a una temperatura de 134 ± 2 °C) durante 5 horas. La variación del volumen de la circonita monoclin durante la prueba se ha evaluado a través de análisis DRX.

Además, los materiales se someten a las siguientes caracterizaciones mecánicas:

1) Dureza Vickers, medida a través de un medidor de dureza TESTWELL FV700, mediante la aplicación de cargas entre 5 y 30 kgf;

2) resistencia a la flexión biaxial, de acuerdo con el procedimiento descrito en la Norma Internacional ISO 6872:2008(E), mediante el uso de discos sinterizados que tienen un diámetro de aproximadamente 12 mm y un grosor de aproximadamente 1,2 mm;

3) resistencia a la fractura, de acuerdo con el procedimiento descrito en la Norma Internacional ISO 6872:2008(E), mediante el uso de pequeñas barras sinterizadas, que tienen los siguientes tamaños: 40 mm X 4 mm X 3 mm.

El análisis microestructural ha permitido señalar que el procedimiento descrito permite obtener materiales compuestos sinterizados que se caracterizan por una alta homogeneidad microestructural. Como ejemplo, la Figura 1 muestra la microestructura del material sinterizado 1C, lo que permite observar la distribución perfecta de todas las fases de la matriz de circonita, además de la ausencia de aglomerados tanto en la matriz (contraste más brillante en la Figura 1) como en las segundas fases (contraste más oscuro en la Figura 1). Además, es posible observar, a partir de la imagen en la Figura 1, que el tamaño de la matriz de circonita es fino y homogéneo, y que las segundas fases muestran dos morfologías diferentes, ya que hay granos con morfología equiaxial redondeada y granos con morfología alargada.

En cambio, la Figura 2 muestra una micrografía del material sinterizado 1C obtenida a través del microscopio electrónico de transmisión. A partir de dicha imagen, es posible observar mejor el tamaño y la morfología de la matriz y de las segundas fases. Además, el análisis al microscopio se acompaña por un análisis de composición química, realizado con una nanosonda. Tal análisis permite confirmar que la fase con un contraste más brillante de la Figura 2 (punto A) está compuesta solo por circonita, cerio y oxígeno; la fase con contraste más oscuro con morfología redondeada (punto B) está compuesta solo por aluminio y oxígeno; finalmente, la fase con contraste más oscuro con morfología alargada (punto C) está compuesta por aluminio, estroncio y oxígeno. Dicha información permite identificar, en el material compuesto, las tres fases cerámicas siguientes: circonita estabilizada con cerio, alúmina y aluminato de estroncio.

A través de la caracterización al microscopio y el análisis de imágenes, se determinan los parámetros microestructurales de los materiales sinterizados. A partir de los datos incluidos en la siguiente Tabla 2, es posible observar que los parámetros microestructurales de los cuatro materiales son muy similares, tanto en términos de tamaños de grano de circonita como de alúmina, y en términos de longitud media y factor de forma (entendido como la relación entre la longitud y el ancho de los granos con morfología alargada) de los granos con morfología alargada compuesta de aluminato de estroncio.

Tabla 2

Material sinterizado	Tamaño medio de ZrO_2 granos (μm)	Tamaño medio de Al_2O_3 granos (μm)	Longitud media de $SrAl_{12}O_{19}$ granos (μm) / factor de forma
1A	$0,6 \pm 0,2$	$0,26 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,2 / 6 \pm 2$
1B	$0,6 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2 / 5 \pm 2$
1C	$0,5 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2 / 6 \pm 2$
1D	$0,7 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,2 / 5 \pm 2$

El análisis por DRX confirma que los materiales derivados de las cuatro formulaciones están compuestos solo por circonita estabilizada con cerio, $\alpha-Al_2O_3$ y $SrAl_{12}O_{19}$. La Figura 3 muestra un espectro de difracción del material sinterizado 1C, incluidas las fases cristalinas identificadas. El análisis por DRX permite determinar la fracción de circonita monoclin presente en la superficie de los materiales sinterizados, lo que resultó muy bajo (V_{metro} entre 0,03 y 0,15).

La siguiente Tabla 3 incluye algunos datos físicos y mecánicos de los materiales sinterizados. La relación que ocurre entre la resistencia a la flexión y la resistencia a la fractura se muestra, además, en la Figura 4, lo cual permite comparar directamente los materiales con diferentes contenidos de cerio, lo que permite identificar el material sinterizado 1C como el material caracterizado por propiedades mecánicas óptimas (máximas resistencias a la flexión y a la fractura), pero también en propiedades físicas (capacidad óptima de transformación de la zircona bajo estrés, pero libre de degradación en condiciones hidrotérmicas, como se muestra en los datos de la Tabla 3).

El ejemplo que se propone aquí permite aclarar la capacidad del proceso de acuerdo con la presente invención al modular finamente de forma controlada los parámetros de composición, a su vez efectivos sobre las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos cerámicos multifásicos desarrollados aquí.

Tabla 3

Material sinterizado	Dureza Vickers (Hv)	Resistencia a la flexión (MPa)	Resistencia a la fractura (MPa√m)	Capacidad de ser transformado (%)	Estabilidad hidrotérmica (V_m después del tratamiento en autoclave durante 5 horas)
1°	1036 ± 8	719 ± 22	8,2 ± 0,1	70	46
1B	995 ± 8	885 ± 128	10,2 ± 0,2	69	8,6
1C	1058 ± 4	778 ± 47	9,3 ± 0,8	65	9
1D	1080 ± 11	672 ± 70	8,6 ± 0,2	62	1

EJEMPLO 2

Una suspensión acuosa, de 33% en peso, que contiene 100 g de polvo comercial de zircona estabilizado con cerio (estabilizado con cerio 10% molar) se dispersa mediante molienda de bolas durante aproximadamente 15 horas, mediante el uso de bolas de zircona (diámetro de bola igual a 2 mm; relación polvo de zircona:peso de bolas igual a 1:8). El pH de la suspensión se lleva a 3 mediante la adición de ácido clorhídrico diluido.

Se prepara una solución acuosa que contiene nitrato de aluminio no anhidro, nitrato de magnesio exahidratado, cerio y nitrato de amonio. La concentración de sales metálicas disueltas en las cuatro formulaciones se muestra en la siguiente Tabla 4:

Tabla 4

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g/mL)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/mL)	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (g/mL)
1,6	0,09	0,19

La solución salina se agrega a la suspensión cerámica adecuadamente dispersada. La mezcla se mantiene bajo agitación magnética durante dos horas y después se seca a través de un nebulizador, a una temperatura de nebulización igual a 140 °C. El polvo nebulizado se somete a dos tratamientos térmicos: el primero se realiza a 600 °C, durante 1 hora; el segundo a 1150 °C, durante 30 minutos.

Los polvos tratados térmicamente se dispersan adicionalmente a través de molienda de bolas, mediante el uso de agua desionizada como medio de dispersión y bolas de molienda de zircona. Se agrega un agente dispersante comercial (Duramax D3005) a la formulación en una concentración igual al 3 % en peso con respecto al polvo cerámico. La suspensión dispersa se funde en troqueles de alúmina porosa. Los cuerpos crudos retirados de los troqueles porosos se secan durante aproximadamente una semana en condiciones controladas de temperatura y humedad. Al alcanzar una masa constante, la cerámica cruda se somete a dos ciclos diferentes de sinterización:

- el material sinterizado 2A se trata a 1350 °C, durante 2 h;
- el material sinterizado 2B se trata a 1400 °C durante 1 hora.

Los materiales sinterizados se someten a las mismas caracterizaciones físicas, microestructurales y mecánicas definidas en el Ejemplo 1.

Las figuras 5a y 5b muestran la microestructura del material sinterizado 2A (imágenes con diferentes aumentos), que muestran una microestructura homogénea, caracterizada por una buena distribución de las segundas fases en la matriz

cerámica. Puede observarse la presencia de una fracción limitada de morfologías alargadas, cuya longitud es de pocas micras.

Las figuras 6a y 6b muestran la microestructura del material sinterizado 2B (imágenes con diferentes aumentos), que muestra una microestructura homogénea, caracterizada por una buena distribución de las segundas fases en la matriz cerámica. Puede observarse la presencia de una fracción importante de granos con morfología alargada, cuya longitud es de unas pocas micras, con un alto factor de forma.

Las diferencias microestructurales entre los dos materiales se incluyen en la siguiente Tabla 5, tanto en términos de tamaños de granos de circonita como de alúmina, y en términos de longitud media y factor de forma (entendido como la relación entre la longitud y el ancho de los granos con morfología alargada) de los granos con morfología alargada compuesta por aluminato de magnesio.

La siguiente Tabla 6 finalmente enumera algunos parámetros físicos y mecánicos de los materiales sinterizados.

Tabla 5

Material sinterizado	Tamaño medio de ZrO_2 granos (μm)	Tamaño medio de Al_2O_3 granos (μm)	Longitud media de $SrAl_{12}O_{19}$ granos (μm)/factor de forma
2A	$0,4 \pm 0,2$	$0,25 \pm 0,06$	$2 \pm 1 / 6 \pm 1$
2B	$0,8 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	$4 \pm 2 / 9 \pm 3$

Tabla 6

Material sinterizado	Dureza Vickers (Hv)	Resistencia a la flexión (MPa)	Resistencia a la fractura ($MPa\sqrt{m}$)	Capacidad de ser transformado (%)	Estabilidad hidrotérmica (V_m después del tratamiento en autoclave durante 5 horas)
2A	1085 ± 10	718 ± 132	$7,1 \pm 0,2$	54	n.a.
2B	1051 ± 11	866 ± 40	8 ± 1	57	1

El ejemplo que se propone aquí señala el papel de un ciclo de sinterización adecuado, frente al desarrollo microestructural más adecuado. Es posible notar, de hecho, las excelentes propiedades mecánicas del material sinterizado a $1400^\circ C/1h$, caracterizadas por una alta fracción de aluminatos con morfología alargada, con un alto factor de forma. A su vez, dicha verificación microestructural es posible gracias a la estrategia de preparar los polvos compuestos, y específicamente en el proceso de acuerdo con la presente invención, lo que implica la formación in situ de las fases secundarias, lo que hace posible verificar y modular la arquitectura de los materiales compuestos debido a tratamientos térmicos adecuados.

Ventajosamente, el proceso de acuerdo con la presente invención, como se describe anteriormente, con respecto a lo que propone la técnica anterior, permite obtener varias ventajas, entre las cuales están:

- la producción de materiales cerámicos más complejos, al mismo tiempo que controla la concentración de materiales estabilizadores para la circonita, el número, la composición y la morfología de todas las segundas fases presentes, y permite elaborar compuestos cerámicos con mayores propiedades físicas y mecánicas;
- es posible obtener la fase tetragonal, pero además, verificar el contenido de los materiales estabilizadores a niveles precisos. Con el fin de alcanzar dicho resultado, el papel desempeñado por el pH del proceso es importante y debe mantenerse dentro de un intervalo preciso. A través de dicha verificación, es posible alcanzar un equilibrio en el medio líquido en el cual las sales metálicas (precursores de las segundas fases) se disocian completamente en iones, lo que evita la solubilización, incluso parcial, de la matriz de circonita y del óxido que los estabiliza. Alcanzar tal equilibrio permite verificar el contenido de cerio en circonita y, en consecuencia, las propiedades mecánicas finales;
- se obtiene una mezcla estricta entre los iones en solución (precursores de las segundas fases) y las nanopartículas cerámicas (matriz de material compuesto) a su vez muy bien desaglomeradas en una suspensión acuosa, lo que garantiza una excelente distribución de las segundas fases en los polvos de la matriz, que no puede obtenerse, por ejemplo, mediante la mezcla de óxidos cerámicos o polvos cerámicos con precipitados (por ejemplo hidróxidos) de segundas fases;
- la homogeneidad obtenida en dicha mezcla se "congela" en productos secos, debido a técnicas de secado casi instantáneas ("flash"), en las cuales la suspensión se nebuliza y el disolvente se evapora instantáneamente. Dicha técnica evita la segregación de los precursores inorgánicos que ocurriría durante un secado lento en una estufa, práctica común de secado para polvos compuestos o dopados. Por lo tanto, las estrategias empleadas con mezcla y secado controlados

permiten la elaboración de microestructuras completamente homogéneas, con una excelente distribución de todas las fases presentes y libres de aglomerados;

- 5 – la modificación de la superficie de los polvos de matriz con los precursores de las segundas fases se realiza en un medio acuoso, a diferencia de los procesos de recubrimiento de los polvos cerámicos con precursores orgánicos (alcóxidos, acetatos) o mediante técnicas de sol-gel que requieren medios orgánicos o solventes. Dicha estrategia, por lo tanto, es más simple y puede transferirse fácilmente a escala industrial;
- 10 – la técnica de modificación de la superficie se aplica por primera vez al preparar sistemas cerámicos multifásicos (tres o más fases de componentes), con microestructura no convencional (que contiene las dos fases particuladas y con morfología alargada), que además, tienen una composición química compleja (segundas fases multicatiónicas, circonita dopada por contenidos precisos de agente estabilizante). De hecho, incluso si las composiciones a las que se debe aplicar el proceso de acuerdo con la presente invención no son innovadoras per se, de acuerdo con la técnica anterior conocida, se obtienen exclusivamente a través de procesos "estándar" de mezcla mecánica de los óxidos componentes y sus reacciones en estado sólido a alta temperatura, con un control reducido de la microestructura (tamaño y distribución de partículas, desarrollo morfológico de fases) y pureza del producto;
- 15 – el proceso de acuerdo con la presente invención es versátil y puede aplicarse, por pedido, a una amplia gama de composiciones y microestructuras;
- 20 – al regular la composición química de la solución salina de partida y regular el pH del proceso en un intervalo bien definido, es posible verificar el contenido de óxido de cerio en la circonita (hasta tasas de variación de 0,1 % o menos) y obtener simultáneamente todas las fases de refuerzo con la estequiometría correcta;
- 25 – los materiales compuestos a base de circonita se obtienen con excelentes propiedades mecánicas, mayor fiabilidad y duración. Además, el proceso de acuerdo con la presente invención es particularmente versátil, ya que permite simplemente modular algunas propiedades físicas y mecánicas, mediante el control de algunos parámetros del proceso, con el fin de optimizar el comportamiento en dependencia del campo específico de aplicación;
- 30 – el proceso de acuerdo con la presente invención es relativamente sencillo de implementar a escala industrial, ya que se compone de un número limitado de etapas del proceso, lo cual proporciona el uso de técnicas e instrumentos convencionales para elaborar materiales cerámicos. Además, todas las etapas del proceso se realizan en un medio acuoso, sin usar solventes orgánicos: esto permite limitar los costos del proceso y el impacto ambiental derivado de ahí;
- 35 – la modulación de los parámetros de composición se realiza en una sola etapa del proceso, a través de la modificación de la solución salina de partida, lo que permite de esta manera no modificar el proceso en sí. Los polvos que se obtienen pueden dispersarse fácilmente en un medio acuoso; los polvos finos y bien desaglomerados pueden sinterizarse fácilmente hasta una densidad teórica en hornos convencionales (en aire, sin la ayuda de presión) y a temperaturas moderadas (1200 °C-1600 °C).

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir materiales compuestos multifásicos de cerámica a base de circonita, caracterizado porque comprende las etapas de:
 - a) proporcionar al menos una suspensión cerámica, llamada suspensión A, mediante la dispersión de al menos un polvo cerámico de circonita en al menos un medio acuoso para obtener al menos una matriz para dicho material compuesto;
 - b) proporcionar al menos una solución acuosa, llamada solución B, que contiene uno o más precursores inorgánicos y agregar dicha solución acuosa B a la suspensión cerámica A para modificar la superficie de dicho polvo cerámico de circonita y obtener al menos una suspensión modificada, llamada suspensión C;
 - c) secar rápidamente dicha suspensión modificada para obtener al menos un polvo con aditivo, donde "rápidamente" significa un secado realizado en un tiempo del orden de milisegundos, esta etapa c) comprende la subetapa c1) de nebulizar dicha suspensión C modificada a una temperatura entre 80 °C y 200 °C, esta subetapa c1) que proporciona el suministro de al menos una boquilla de un nebulizador con dicha suspensión C modificada, dicha boquilla se adapta para transformar dicha suspensión C modificada en un aerosol de microgotas;
 - d) tratamiento térmico de dicho polvo con aditivo, llamado polvo D, para obtener al menos un polvo de circonita recubierto en su superficie por segundas fases; y
 - e) formar dicho polvo de circonita recubierto en su superficie por segundas fases.
2. Proceso de conformidad con la reivindicación anterior, caracterizado porque la circonita se estabiliza con algunos óxidos, que comprenden óxido de cerio, u óxido de itrio, u óxido de cerio añadido con uno o más de otros estabilizadores, u óxido de itrio añadido con uno o más de otros estabilizadores.
3. Proceso de conformidad con la reivindicación anterior, caracterizado porque dicho óxido de cerio está contenido en una relación molar entre 5 % y 15 % con respecto a la circonita, o dicho óxido de itrio está contenido en una relación molar entre 1 % y 10 % con respecto a la circonita.
4. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho medio acuoso es agua desionizada y dicho polvo cerámico de circonita se dispersa en dicha agua desionizada con una relación en peso de polvo:agua entre 1:1 y 1:20.
5. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha etapa a) comprende la subetapa a1) de dispersar una suspensión en medio acuoso de polvo cerámico a través de al menos una máquina de molienda de bolas, con una relación en peso de polvo:bolas entre 1:1 y 1:20, durante un tiempo entre 1 y 50 h, y dicha etapa a) comprende la subetapa a2) de establecer un valor de pH de dicha suspensión cerámica y mantener dicho valor durante todo la etapa a).
6. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dichos precursores inorgánicos comprenden sales de cerio, itrio, aluminio, magnesio, estroncio, lantano y/o manganeso.
7. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha etapa b) comprende la subetapa b1) de añadir gota a gota dicha solución acuosa B a dicha suspensión cerámica A, que se mantiene bajo agitación magnética, y en esa dicha etapa b) comprende la subetapa b2) de verificar durante dicha subetapa b1) un valor de pH de dicha suspensión cerámica.
8. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha etapa d) comprende una subetapa d1) de calentamiento de dicho polvo con aditivo D a una temperatura entre 200 °C y 800 °C durante un tiempo entre 1 y 20 horas, y con una velocidad de enfriamiento y calentamiento entre 1 y 20 °C/min, dicha etapa d) comprende una subetapa d2) después de dicha subetapa d1) de calentar un polvo que sale de dicha subetapa d1) a una temperatura entre 500 °C y 1300 °C durante un tiempo entre 1 y 20 horas, y con una velocidad de enfriamiento y calentamiento entre 1 y 20 °C/min.
9. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha etapa e) comprende una subetapa e1) de formación seca o húmeda de dicho material compuesto, compuesto por polvo de circonita recubierto en su superficie por segundas fases y una siguiente subetapa e2) de sinterización natural, es decir, sinterización en aire y a presión atmosférica.

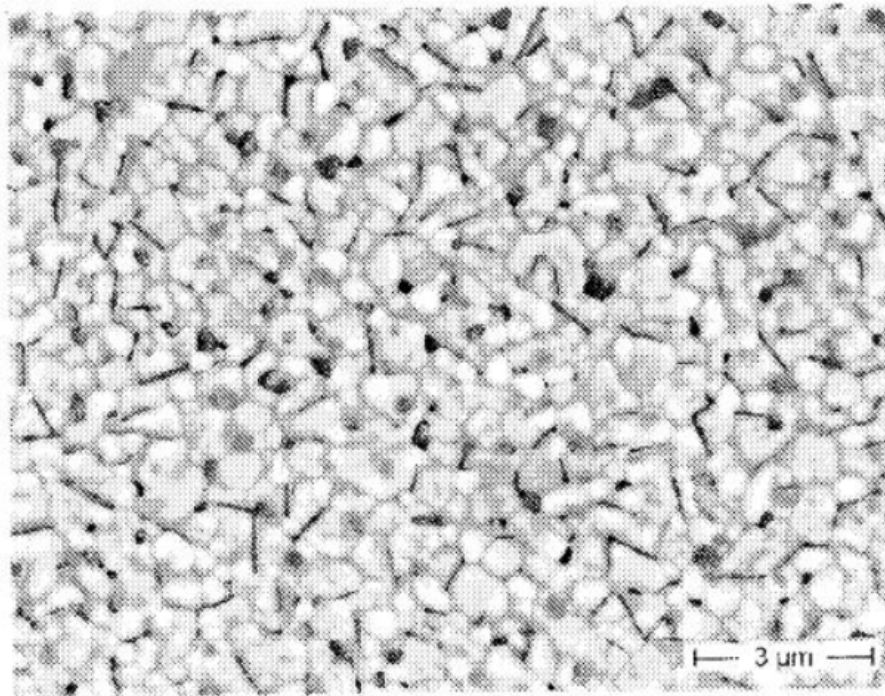


FIGURA 1

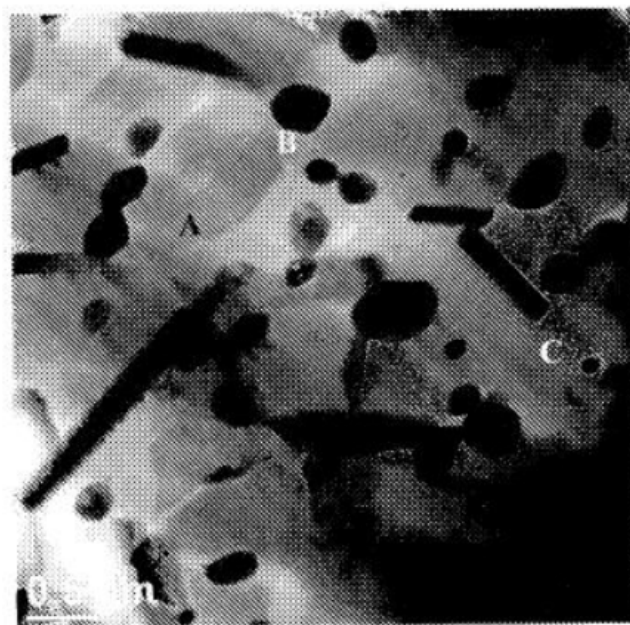


FIGURA 2

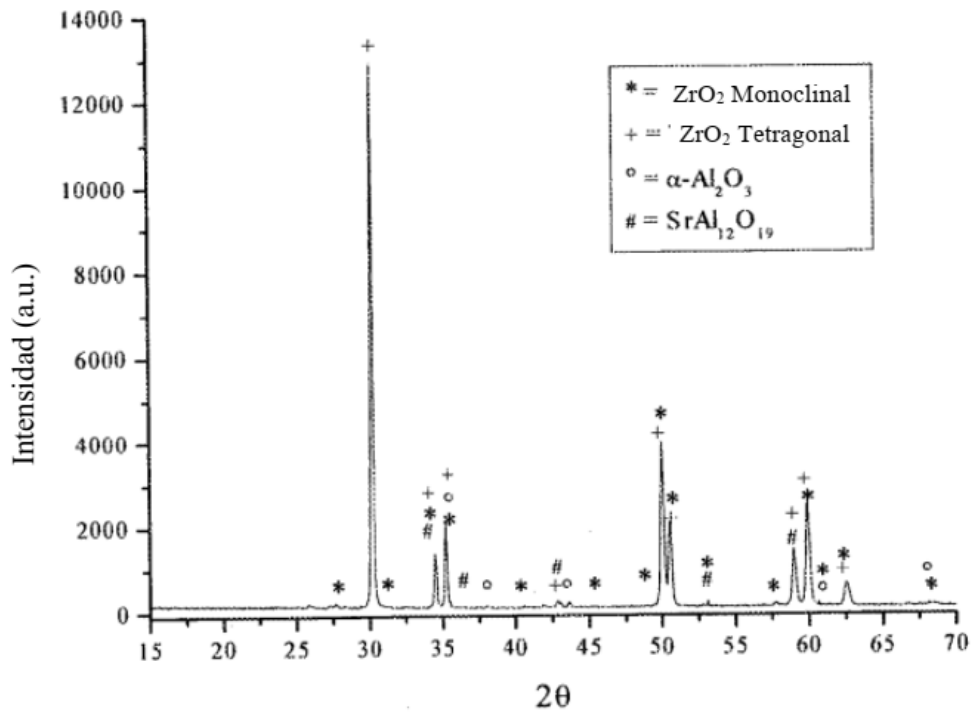


FIGURA 3

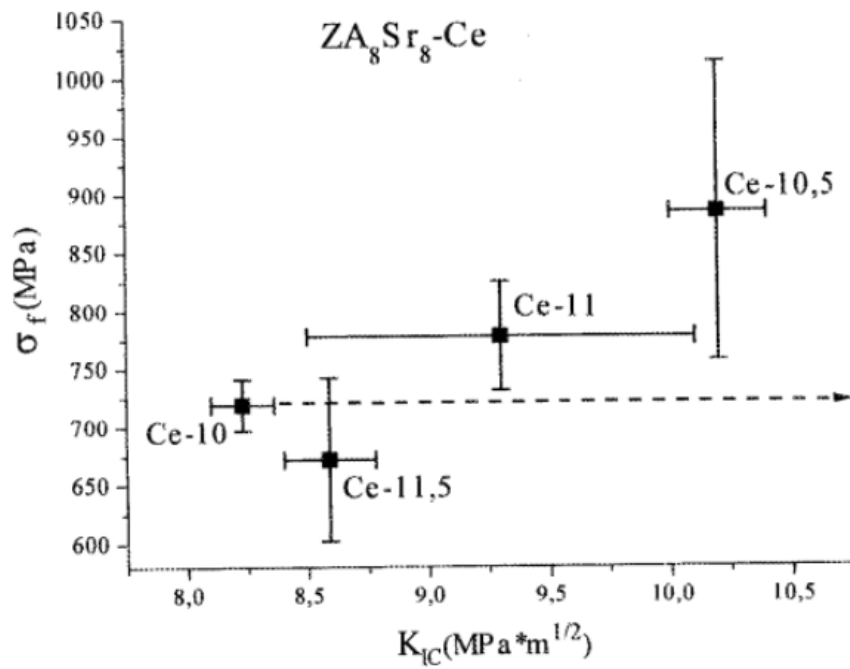


FIGURA 4

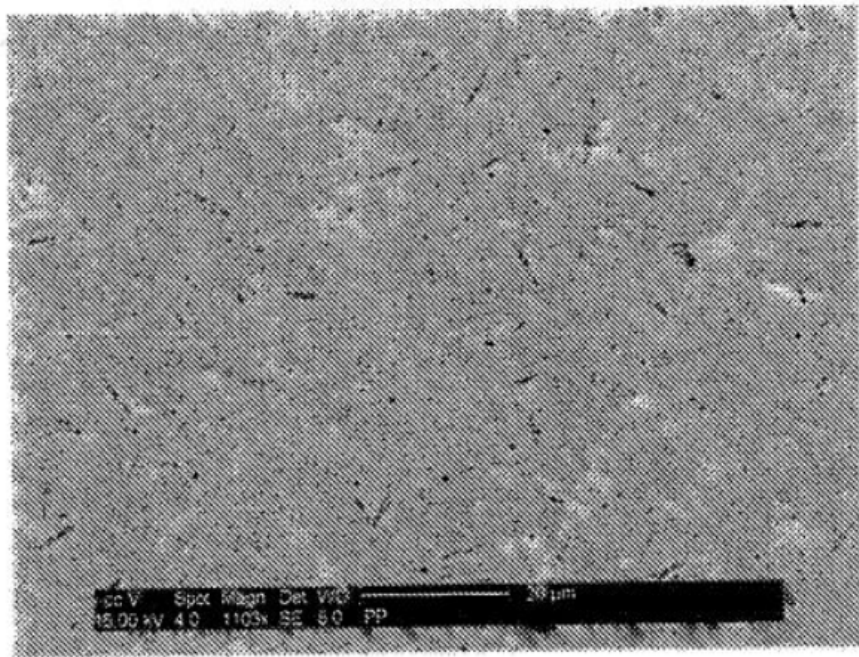


FIGURA 5a

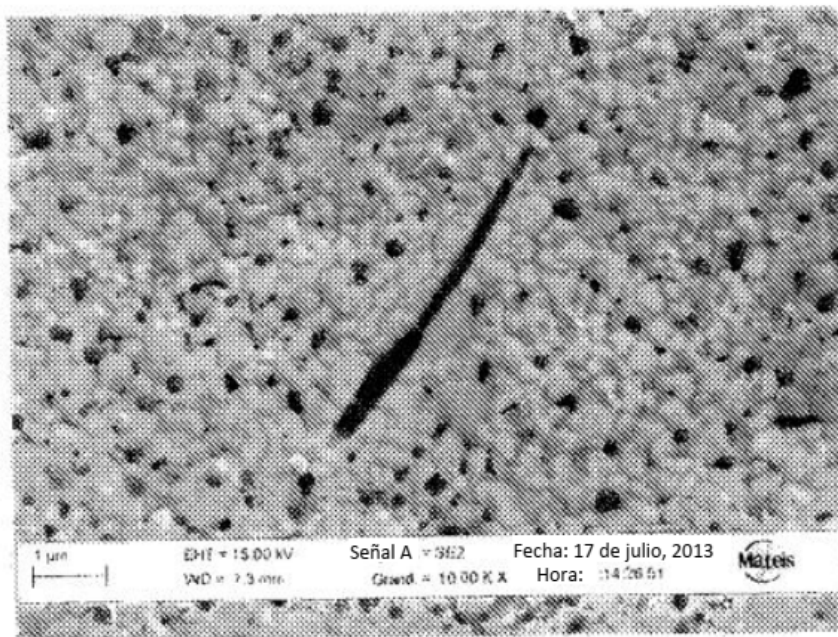


FIGURA 5b

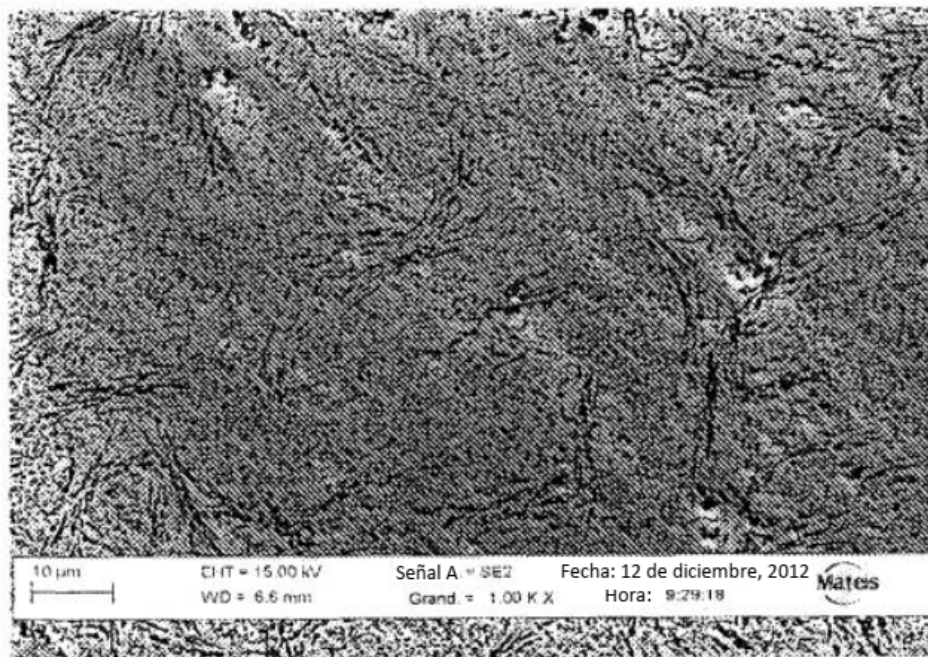


FIGURA 6a

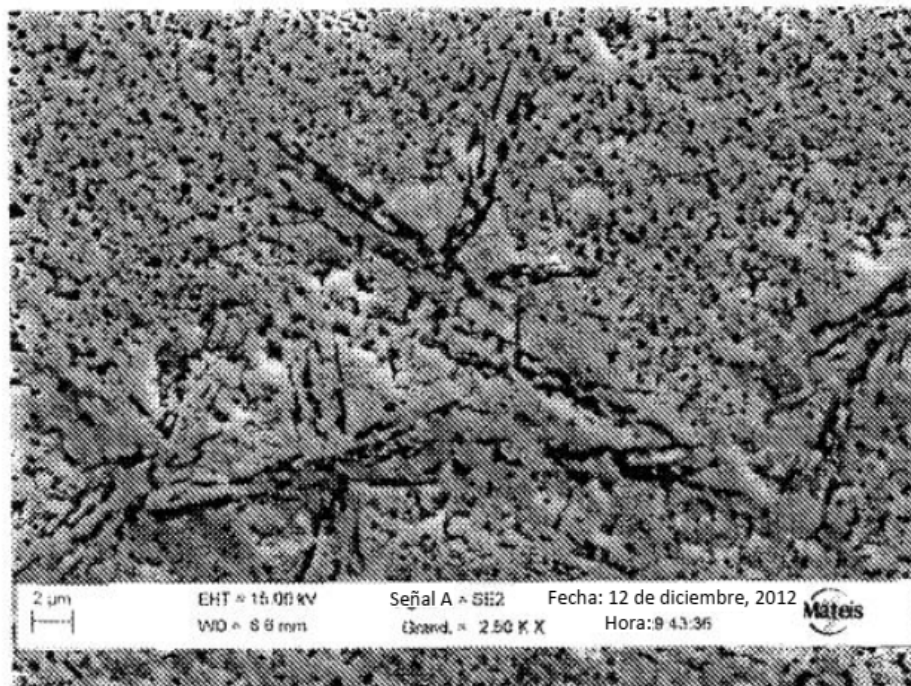


FIGURA 6b