

(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 2013/064713 A1

(43) Fecha de publicación internacional
10 de mayo de 2013 (10.05.2013) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C04B 35/119 (2006.01) *C04B 35/10* (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01) *C01G 25/02* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2012/070745

(22) Fecha de presentación internacional:

24 de octubre de 2012 (24.10.2012)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201131767

4 de noviembre de 2011 (04.11.2011)

ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **DÍAZ RODRÍGUEZ, Luís Antonio**; Centro De Investigación En Nanomateriales Y Nanotecnología (cinn), Parque Tecnológico de Asturias, Edificio Fundación ITMA, E-33428 Llanera (Asturias) (ES). **TORRECILLAS SAN MILLAN, Ramón**; Centro De Investigación En Nanomateriales Y Nanotecnología (cinn), Parque Tecnológico de Asturias, Edificio Fundación

ITMA, E-33428 Llanera (Asturias) (ES). **FERNÁNDEZ VALDÉS, Adolfo**; Centro De Investigación En Nanomateriales Y Nanotecnología (cinn), Parque Tecnológico de Asturias, Edificio Fundación ITMA, E-33428 Llanera (Asturias) (ES). **SUAREZ MENÉNDEZ, Marta**; Centro De Investigación En Nanomateriales Y Nanotecnología (cinn), Parque Tecnológico de Asturias, Edificio Fundación ITMA, E-33428 Llanera (Asturias) (ES). **SCHEHL, Martin Rudolf**; Centro De Investigación En Nanomateriales Y Nanotecnología (cinn), Parque Tecnológico de Asturias, Edificio Fundación ITMA, E-33428 Llanera (Asturias) (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: NANOSTRUCTURED COMPOSITE METAL OXIDE MATERIAL, PRODUCTION METHOD AND USE

(54) Título : MATERIAL NANOESTRUCTURADO COMPUESTO DE ÓXIDOS METÁLICOS, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y USO

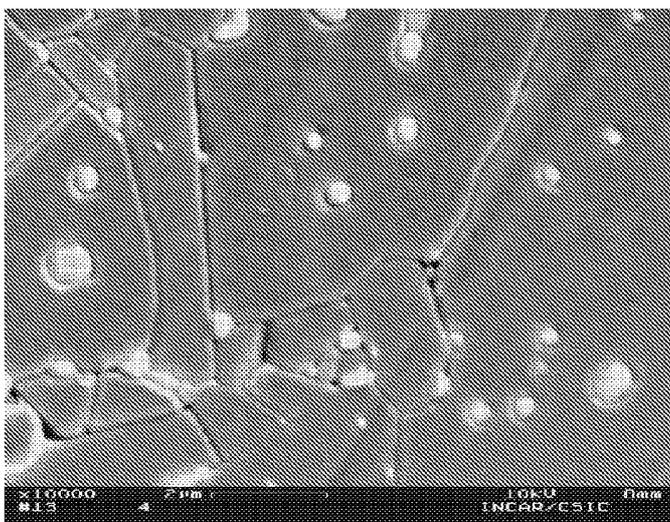


FIG. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a nanostructured zirconia alumina compound material which is characterized in that the content of different elements of Al, Zr, Hf, Y, Ce and O is less than 100 ppm, the Cl content is less than 1 ppm, at least one of the components has a mean grain size in the final material of less than 500 nm, and at least 1/10 of the particles is in an intragranular position. A further subject matter of the invention is the method for producing said material and also the use thereof.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un material nanoestructurado compuesto de alúmina y circonia caracterizado porque el contenido en elementos diferentes de Al, Zr, Hf, Y, Ce y O es inferior a 100 ppm, el contenido en Cl es inferior a 1 ppm, al menos uno de los componentes tiene un tamaño de grano medio en el material final inferior a los 500 nm, y al menos 1/10 parte de las partículas está en posición intragranular. Asimismo, es objeto de la invención el procedimiento de obtención de dicho materia, así como su uso.

WO 2013/064713 A1



TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

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).

(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,

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

**Material nanoestructurado compuesto de óxidos metálicos,
procedimiento de obtención y uso**

Sector de la técnica

5 La presente invención se refiere a un material compuesto
nanoestructurado de alúmina y circona y a un procedimiento
de obtención de materiales cerámicos compuestos
nanoestructurados de naturaleza oxídica con excelentes
propiedades mecánicas que los hacen muy adecuados para
10 aplicaciones como prótesis de rodilla, prótesis de cadera,
implantes dentales, componentes mecánicos para bombas,
baterías alcalinas, componentes cerámicos para neurología
estereotáctica, herramientas de corte, etc.

15 **Estado de la técnica**

Las excelentes propiedades mecánicas que caracterizan a
los materiales cerámicos, tales como su dureza, resistencia
a la fractura o tenacidad, hacen que sean candidatos idóneos
para muy diversas aplicaciones, desde bolas de molienda
20 hasta implantes biomédicos. Un tipo de materiales cerámicos
especialmente interesante para la fabricación de diferentes
prótesis e implantes son los correspondientes al sistema
alúmina-circona. Los materiales de este tipo son
perfectamente biocompatibles, lo que está dando lugar a un
25 creciente interés en su utilización, en sustitución de los
materiales metálicos tradicionalmente utilizados. El
desarrollo de los materiales compuestos alúmina-circona,
surge como respuesta a las limitaciones que presentan los
materiales monolíticos.

30 Así, aunque la alúmina ha sido uno de los primeros
materiales cerámicos utilizados con fines ortopédicos [US
3977026], su fragilidad dio lugar a un elevado índice de
fallos, lo que provocó la desestimación de este material y
la búsqueda de otros componentes cerámicos que superaran
35 estas limitaciones. Entre las posibles alternativas, destaca
por su gran tenacidad el óxido de circonio (ZrO_2) o circona.
La mejora de los valores de tenacidad de los materiales de
circona se ha descrito ampliamente en la literatura como un

mecanismo de endurecimiento por transformación de fases, que implica la transformación de la fase tetragonal (t) metaestable de circona en la fase monoclinica (m) estable a temperatura ambiente, todo ello con la consiguiente expansión volumétrica que dicho paso conlleva, y que origina importantes tensiones de compresión. Para intentar evitar esa transformación reversible de la fase tetragonal (alta temperatura) a monoclinica (temperatura ambiente), la circona es habitualmente dopada con ciertas proporciones de óxidos como CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂, que permiten la retención de la estructura tetragonal a temperatura ambiente y, por tanto, ejercen un control de la tensión inducida por la transformación t-m al obstaculizar la propagación de las grietas, con el consiguiente aumento de la tenacidad del material [Nelly, J.B., and Denry, I., Dental Materials, 24, 289-298, (2008)]. Como consecuencia de estas excelentes propiedades, hasta el año 2005 se habían implantado más de medio millón de unidades de este tipo de prótesis tanto en USA como en Europa. Sin embargo, ese carácter metaestable que posee la circona tetragonal, hace que procesos como el mecanizado de las piezas sinterizadas e incluso su pulido, provoquen la transformación espontánea a monoclinica con la consiguiente desestabilización de la pieza cerámica. Además, la circona sufre un proceso conocido como envejecimiento caracterizado por una degradación en el tiempo de sus propiedades mecánicas. El fenómeno de envejecimiento se ve reflejado en la progresiva transformación espontánea de la fase tetragonal metaestable a la monoclinica y está favorecida por la presencia de agua o vapor de agua [Yoshimura, M., et al., J. Mater. Sci. Lett., 6, 465-467, 1987], [Tsukuma, K., et al., In Advances in Ceramics, 12, The American Ceramic Society, Columbus, 382-398, 1984], [Masaki, T., Int. J. High Technol. Ceram., 2, 85-98, 1986], [Chevalier, J., et al., J. Am. Ceram. Soc., 82, 2150-2154, 1999]. El incremento en el contenido en fase monoclinica lleva asociado un descenso en su resistencia, tenacidad y densidad, seguido de la aparición de micro y macrogrietas. Como consecuencia de este comportamiento, existen numerosas

revisiones bibliográficas en las que se evalúa la utilización de la circona para este tipo de aplicaciones [Chevalier, J., *Biomaterials* 27 (4), 535-543, 2006], [Hisbergues, M., et al., *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials* 88 (2), 519-529, 2009].

La solución a estos problemas pasa por el desarrollo de materiales que hagan uso de mecanismos de reforzamiento que permitan superar las propiedades mecánicas de la circona y que no sufran los problemas anteriormente mencionados. Entre los posibles materiales, los composites alúmina-circona han adquirido una especial relevancia. Se pueden distinguir dos tipos de composites alúmina-circona: materiales de matriz de circona reforzada con partículas de alúmina o materiales de matriz de alúmina reforzada con partículas de circona, con los que se consigue en ambos casos una mejora en las propiedades mecánicas respecto a los materiales monolíticos. En las rutas convencionales de procesamiento de estos materiales, se prepara la composición deseada mediante la mezcla mecánica de polvos de ambos componentes [US 9841274]. La gran limitación de esta vía de síntesis es la dificultad para conseguir tamaños de grano muy finos y una distribución homogénea de las fases. Una excepción destacable es el procedimiento descrito en US 7012036, mediante el cual se obtiene materiales compuestos de alúmina y Ce-TZP con una nanoestructura denominada por los autores como dual. El procesamiento de este nanocompuesto se realiza por el método tradicional de mezcla de polvos, en este caso de tipo nanométrico, y la microestructura de este material se caracteriza por la existencia de un primer grupo de granos de circona estabilizada con ceria dentro de los que se encuentran dispersos como una segunda fase cristales de alúmina y éstos, a su vez, contienen cristales más pequeños de circona estabilizada.

Una alternativa muy interesante a la vía de procesamiento por mezcla de polvos son las rutas de síntesis químicas como sol-gel [Sarkar, D., et al., *J. Mater. Sci.*, 42, 1847-55, 2007], co-precipitación [Upadhyaya, D. et al.,

Mater. Sci. Eng. A, A270, 133-136, 1999] o descomposición térmica de mezcla de sales [Chandradass, J., et al., Mater. Sci. Eng. A, A473, 360-364, 2008]. Una de las ventajas más importantes de estos métodos de síntesis es la homogeneidad que se consigue en la distribución de las diferentes fases. Por el contrario, tiene como principales inconvenientes el rendimiento en producto que se consigue o el encarecimiento del proceso como consecuencia de los precursores utilizados. Un método intermedio entre los métodos de procesamiento tradicionales y los métodos químicos, es la modificación superficial de nanopulvos con precursores en disolución. Entre los diferentes trabajos presentes en la bibliografía, destaca el correspondiente a [M. Schehl, L.A. Díaz and R. Torrecillas, Acta Materialia; 50 [5], 1125-1139, 2002], en el que se describen incrementos importantes en la tenacidad a la fractura (KIC) respecto a los valores de la alúmina monolítica, llegando incluso a 6,5 MPam^{1/2}. Estas mejoras en la tenacidad están acompañadas por un aumento en el umbral del factor de intensidad de tensiones, KI0, por debajo del cual no existe riesgo de propagación de grietas, de forma que los valores KIC y KI0 en los materiales resultantes están muy próximos [J. Chevalier, et al.5-7, 1297-1301,2005]. Un procedimiento para la obtención de nanocomposites de alúmina-circona en el que ambos componentes se encuentran en la escala nanométrica se describe en WO 2011015697. En este caso, se utilizan por un lado nanopulvos de alúmina y de circona estabilizada con ceria y, por otro, cloruro de aluminio y propóxido de circonio, como precursores de alúmina y circonia, respectivamente, para llevar a cabo la modificación superficial de los nanopulvos. Mediante esta vía de procesamiento se consiguen simultáneamente valores de tenacidad y resistencia a la fractura por encima de los estándares biomédicos para prótesis de alúmina y circonia monolíticas.

La presente invención propone un nuevo procedimiento de obtención de materiales cerámicos nanoestructurados de tipo oxidico. En primer lugar, la utilización de precursores de

la familia de los carbonatos evita la generación de subproductos de carácter ácido (cloruros, nitratos...) y, en segundo lugar, el ajuste de las condiciones de reacción durante la modificación superficial permite reducir en gran medida el número de etapas necesarias para la preparación del material (molienda, tamizado, calcinación,...). Es decir, en la presente invención se propone la obtención de materiales cerámicos nanoestructurados de alta pureza mediante un proceso económico, sencillo y respetuoso con el medioambiente.

Otras ventajas de la invención se derivan de la generación in-situ de las nanopartículas, la cual favorece la presencia de las mismas en posiciones intragranulares, además de eliminar los riesgos durante su manipulación. Por otro lado, en el caso de los materiales con circonita, se puede prescindir de la estabilización de la circonita mediante la incorporación de elementos en solución sólida, ya que se consigue retener la fase tetragonal directamente, por ser el tamaño de partícula inferior al tamaño crítico necesario para que tenga lugar la transformación espontánea a la fase monoclinica.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere en primer lugar a un material compuesto nanoestructurado de alúmina y circonita, con unas características microestructurales que le otorgan unas prestaciones mecánicas superiores a los materiales actualmente conocidos. Asimismo es objeto de la invención el procedimiento de obtención de dicho material y sus aplicaciones.

De este modo, un primer objeto de la presente invención se refiere a un material nanoestructurado compuesto de alúmina y circonita (en adelante "material de la invención") caracterizado porque el contenido en elementos diferentes de Al, Zr, Hf, Y, Ce y O es inferior a 100 ppm, el contenido en Cl es inferior a 1 ppm, al menos uno de los componentes tiene un tamaño de grano medio en el material final inferior

a los 500 nm, y al menos 1/10 parte de las partículas está en posición intragranular.

En la presente invención se entiende por materiales compuestos aquellos que cumplen las siguientes propiedades:

- 5 • están formados por 2 o más componentes indistinguibles físicamente y no separables mecánicamente a simple vista;
- presentan varias fases mineralógicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una
10 interfase;
- sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes (sinergia);
- el término nanoestructurado se refiere a una estructura con un tamaño intermedio entre las estructuras
15 moleculares y microscópicas (de tamaño nano-micrométrico);

En una realización preferida del material de la invención la composición relativa del material es:

- a) entre 80 y 99,5% en volumen de α -alúmina;
- 20 b) entre 0,5 y 20% en volumen de nanopartículas de circonita pura sin elementos en solución sólida y con un tamaño medio de partícula inferior a 200 nm.

En otra realización preferida del material de la invención, la composición relativa del material es:

- 25 a) entre 70 y 99,5% en volumen de circonita estabilizada mediante solución sólida de óxido de itrio u óxido de cerio;
- b) entre 0,5 y 30% en volumen de nanopartículas de α -alúmina con un tamaño medio de partícula inferior a 150
30 nm.

En otra realización preferida del material de la invención la composición del material es:

- a) entre 20 y 89,5% en volumen de α -alúmina con tamaño de partícula inferior a 500 nm;
- 35 b) entre 10 y 79,5% en volumen de circonita estabilizada mediante solución sólida de óxido de itrio u óxido de cerio y tamaño medio de partícula inferior a 350 nm;
- c) entre 0,5 y 10% en volumen de nanopartículas de circonita

pura sin elementos en solución sólida y con un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm.

El material nanoestructurado compuesto de alúmina y circonia está caracterizado por tener una resistencia a la fractura en flexión, umbral de fractura y tenacidad superiores a 500 MPa, 4 MPam^{1/2} y 6 MPam^{1/2}, respectivamente.

Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de materiales de alúmina y circonia caracterizado porque el contenido en elementos diferentes de Al, Zr, Hf, Y, Ce y O es inferior a 100 ppm, el contenido en Cl es inferior a 1 ppm, al menos uno de los componentes tiene un tamaño de grano medio en el material final inferior a los 500 nm, y al menos 1/10 parte de las partículas está en posición intragranular (Figuras 1, 2 y 3), donde dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla de al menos una suspensión de polvo cerámico oxidico con un carbonato de metal, preferentemente seleccionado entre aluminio y circonio;
- b) ajuste del pH de la mezcla preparada en la etapa (a);
- c) secado de la suspensión obtenida en la etapa (b);
- d) conformado del polvo obtenido en la etapa (c);
- e) sinterizado del polvo conformado obtenido en la etapa (d).

Los inventores han desarrollado un procedimiento para la obtención de materiales compuestos nanoestructurados en el sistema Al₂O₃-ZrO₂, mediante la generación in-situ de nanopartículas sobre la superficie de nanopolvos en suspensión a partir de la descomposición química de carbonatos. Para ello, se hace uso de la solubilidad que tienen los carbonatos de aluminio y de circonio utilizados en este trabajo a pHs de trabajo ácidos. En esas condiciones, se desprende CO₂ y se generan entidades moleculares de los hidróxidos correspondientes, que nuclean en la superficie del nanopolvo que se encuentra en suspensión. Es importante destacar dos ventajas fundamentales de esta vía de procesamiento. Por un lado, la utilización de carbonatos como precursores de las segundas

fases hace que, en las condiciones experimentales de trabajo, no se generen residuos en el material que sea necesario eliminar mediante etapas adicionales. En segundo lugar, la única modificación respecto a la secuencia de procesos necesarios para llevar a cabo la preparación de un material cerámico de manera convencional, incluso en el caso de los materiales monolíticos, es la incorporación de la cantidad adecuada del precursor de tipo carbonato en el momento de la preparación de la suspensión cerámica y el ajuste del pH de trabajo. Las diferentes combinaciones nanopolvo-carbonato de metal dan lugar a las variantes de material de la invención anteriormente descritas.

El procedimiento de obtención de polvos nanoestructurados de alúmina-circona objeto de la presente invención se lleva a cabo, preferentemente, a partir de los siguientes materiales de partida:

- polvo de circonia estabilizada con ceria (Ce-TZP), con una concentración total de ceria entre 10-14% molar y un tamaño medio de partícula entre 0,05 y 1 μm o polvo de circonia estabilizada con itria (Y-TZP), con una concentración de itria entre 2-7% molar y un tamaño medio de partícula entre 0,05 y 1 μm ;
- carbonato de aluminio;
- polvo de alúmina con un tamaño medio de partícula entre 0.01 y 1 μm ;
- carbonato de circonio;
- ácido acético;
- agua desionizada, como medio solvente.

En un experimento tipo, a una suspensión de polvo cerámico se le añade el carbonato que actúa como precursor del segundo componente, bien directamente sobre la dispersión o previamente disuelto en agua. El pH se regula con una disolución ácida de manera que sea posible modificar el mismo de manera controlada. Por ejemplo, 0,05 unidades de pH por gota de disolución ácida. A continuación, se continúa con el procesamiento de la suspensión cerámica de acuerdo a los procedimientos utilizados de manera convencional.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, el polvo cerámico oxidico en la etapa (a) es α - Al_2O_3 y se mezcla en una suspensión acuosa con carbonato de circonio.

5 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (a) se mezcla una suspensión de Ce-TZP o Y-TZP en suspensión acuosa con carbonato de aluminio. En otra realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (a) se mezclan dos suspensiones
10 acuosas, una de α - Al_2O_3 con carbonato de circonio y otra de Ce-TZP o Y-TZP con carbonato de aluminio.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (a) el contenido en sólidos total es inferior al 85% en peso y el conjunto se mantiene en
15 agitación mediante cualquier dispositivo magnético o mecánico que favorezca la dispersión.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (b) se añade un ácido orgánico o inorgánico hasta que el pH de la suspensión sea inferior a
20 6. De forma preferente el ácido utilizado en la etapa (b) es ácido acético.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (c) el secado se hace mediante atomización o liofilización.

25 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, la etapa (d) se realiza mediante cualquier método de conformado a partir de suspensiones cerámicas como colaje atmosférico, colaje a presión o colaje en cinta. En una realización particular, el conformado de la
30 etapa (d) se realiza mediante prensado isostático en frío. Este prensado isostático en frío se realiza de forma preferente aplicando una presión comprendida entre 100 y 400 MPa.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, la etapa (e) se lleva a cabo a una temperatura
35 máxima comprendida entre 1400°C y 1600°C.

Además, un último objeto de la presente invención se refiere al uso del material de la invención para la

fabricación de un producto seleccionado de la lista que comprende prótesis de rodilla, prótesis de cadera, implantes dentales, componentes mecánicos para bombas, baterías alcalinas, componentes cerámicos para neurología estereotáctica y herramientas de corte.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

- Figura 1.- Microestructura obtenida mediante microscopio electrónico de barrido del material compuesto resultante del ejemplo de realización 1.
- Figura 2.- Microestructura obtenida mediante microscopio electrónico de barrido del material compuesto resultante del ejemplo de realización 2.
- Figura 3.- Microestructura obtenida mediante microscopio electrónico de barrido del material compuesto resultante del ejemplo de realización 3.

Ejemplos de realización de la invención

Los siguientes ejemplos se presentan como guía adicional para el experto medio en la materia y en ningún caso deben considerarse como una limitación de la invención.

Con el objeto de llegar a una mejor comprensión del objeto y funcionalidad de esta patente, y sin que se entienda como soluciones restrictivas, se describirán tres ejemplos de composiciones.

Ejemplo 1. Material de alúmina con 5% en volumen de nanopartículas de ZrO_2 .

Las materias primas de partida son:

- Polvo de α -Al₂O₃, TM-DAR de la empresa Taimei con tamaño medio de partícula < 160 nm y densidad 3,90 g/cm³;
 - Carbonato de circonio (CAS:520217);
 - Agua desionizada;
- 5 • Disolución acuosa de ácido acético (0,5 M).

Se emplearon 50 g de Al₂O₃ que fueron puestos en dispersión en 100 g de agua desionizada. A continuación se añaden 5 g de carbonato de circonio a la suspensión y se mantiene en agitación. Posteriormente se añade gota a gota una disolución 0,5 M de ácido acético hasta que el pH de la suspensión es 4.5. Se mantiene la agitación durante una hora para posteriormente secar la suspensión mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto.

El producto seco se sometió a un proceso de conformado mediante prensado isostático en frío a 200 MPa. Se obtiene un material conformado que se sinteriza en horno convencional en aire a una temperatura máxima de 1550°C, con una estancia de 120 minutos. El calentamiento se realiza en una rampa con tres etapas; calentamiento hasta 800°C a 1°C/min, estancia de 60 min a 800°C y calentamiento hasta 1550°C a 5°C/min. Tras la estancia a la máxima temperatura, se controla el enfriamiento a 5°C/min hasta una temperatura de 700°C y desde esa temperatura se deja enfriar el horno libremente.

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos), tenacidad (KIC) y factor de intensidad de tensiones umbral (KI0) (método de doble torsión), y análisis microestructural (microscopio electrónico de barrido). Los resultados correspondientes a estas caracterizaciones se muestran en la Tabla 1. La micrografía obtenida por microscopía electrónica se representa en la Figura 1.

Tabla 1

| Propiedad | Ej.1 | Ej.2 | Ej.3 |
|---|------|------|------|
| Densidad relativa (% densidad teórica) | 99.0 | 99.3 | 99.1 |
| Tenacidad K _{IC} (MPa.m ^{1/2}) | 6.3 | 6.6 | 7.5 |

| | | | |
|--|-----|-----|-----|
| Tenacidad K_{I0} (MPa.m ^{1/2}) | 4.9 | 4.2 | 5.1 |
| Resistencia a la flexión σ_f (MPa) | 550 | 825 | 630 |

Ejemplo 2. Material de 3Y-TZP con 5% en volumen de nanopartículas de Al₂O₃.

5 Las materias primas de partida son:

- Polvo de ZrO₂ (3% molar de Y₂O₃), 3Y-TZP de la empresa Tosoh con superficie específica 16 m²/g;
- Carbonato de aluminio (CAS:14455-29-9);
- Agua desionizada;
- 10 • Disolución acuosa de ácido acético (0,5 M).

Se emplearon 50 g de ZrO₂ que fueron puestos en dispersión en 100 g de agua desionizada. A continuación se adicionan 4 g de carbonato de aluminio a la suspensión y se mantiene en agitación. Posteriormente se añade gota a gota
15 una disolución 0,5 M de ácido acético hasta que el pH de la suspensión es 4.0. Se mantiene la agitación durante una hora para posteriormente secar la suspensión mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto.

El producto seco se sometió a un proceso de conformado mediante prensado isostático en frío a 200 MPa. Se obtiene
20 un material conformado que se sinteriza en horno convencional en aire a una temperatura máxima de 1500°C, con una estancia de 120 minutos. El calentamiento se realiza en una rampa con tres etapas; calentamiento hasta 800°C a
25 1°C/min, estancia de 60 min a 800°C y calentamiento hasta 1500°C a 5°C/min. Tras la estancia a la máxima temperatura, se controla el enfriamiento a 5°C/min hasta una temperatura de 700°C y desde esa temperatura se deja enfriar el horno libremente.

30 El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos), tenacidad (KIC) y factor de intensidad de tensiones umbral (KI0) (método de doble torsión), y análisis
35 microestructural (microscopio electrónico de barrido). Los

resultados correspondientes a estas caracterizaciones se muestran en la Tabla 1. La micrografía obtenida por microscopía electrónica se representa en la Figura 2.

5

Ejemplo 3. Material compuesto de alúmina-circona (50/50 vol%)

Las materias primas de partida son:

- Polvo de α -Al₂O₃, TM-DAR de la empresa Taimei con tamaño medio de partícula < 160 nm y densidad 3,90 g/cm³;
- Carbonato de circonio (CAS:520217);
- Polvo de ZrO₂ (3% molar de Y2O3), 3Y-TZP de la empresa Tosoh con superficie específica 16 m²/g;
- Carbonato de aluminio (CAS:14455-29-9);
- Agua desionizada;
- Disolución acuosa de ácido acético (0,5 M).

15

20

25

Se prepararon previamente dos suspensiones de acuerdo a los ejemplos de realización 1 y 2. Una de ellas a partir de 25 g de alúmina y 2.5 g de carbonato de circonio y otra a partir de 25 g de circonia y 2 g de carbonato de aluminio. Una vez ajustado el pH en ambos casos hasta un valor de 4.0 mediante la adición gota a gota de una disolución 0,5 M de ácido acético, y tras mantenerlas en agitación durante una hora, se procede al mezclado de las mismas. Se mantiene la agitación durante una hora más para posteriormente secar la mezcla resultante mediante atomización, obteniéndose un granulado nanocompuesto.

30

35

El producto seco se sometió a un proceso de conformado mediante prensado isostático en frío a 200 MPa. Se obtiene un material conformado que se sinteriza en horno convencional en aire a una temperatura máxima de 1550°C, con una estancia de 120 minutos. El calentamiento se realiza en una rampa con tres etapas; calentamiento hasta 800°C a 1°C/min, estancia de 60 min a 800°C y calentamiento hasta 1550°C a 5°C/min. Tras la estancia a la máxima temperatura, se controla el enfriamiento a 5°C/min hasta una temperatura de 700°C y desde esa temperatura se deja enfriar el horno libremente.

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), resistencia a la fractura (método de flexión en cuatro puntos), tenacidad (KIC) y factor de intensidad de tensiones umbral (KI0) (método de doble torsión), y análisis microestructural (microscopio electrónico de barrido). Los resultados correspondientes a estas caracterizaciones se muestran en la Tabla 1. La micrografía obtenida por microscopía electrónica se representa en la Figura 3.

Reivindicaciones

1. Material nanoestructurado compuesto de alúmina y circonita
5 caracterizado porque el contenido en elementos diferentes de
Al, Zr, Hf, Y, Ce y O es inferior a 100 ppm, el contenido en
Cl es inferior a 1 ppm, al menos uno de los componentes
tiene un tamaño de grano medio en el material final inferior
a los 500 nm, y al menos 1/10 parte de las partículas está
10 en posición intragranular.
2. Material nanoestructurado, según la reivindicación 1,
caracterizado porque comprende:
a) entre 80 y 99,5% en volumen de α -alúmina;
b) entre 0,5 y 20% en volumen de nanopartículas de circonita
15 pura sin elementos en solución sólida y con un tamaño
medio de partícula inferior a 200 nm.
3. Material nanoestructurado, según la reivindicación 1,
caracterizado porque comprende:
20 a) entre 70 y 99,5% en volumen de circonita estabilizada
mediante solución sólida de óxido de ytrio u óxido de
cerio;
b) entre 0,5 y 30% en volumen de nanopartículas de α -
alúmina con un tamaño medio de partícula inferior a 150
25 nm.
4. Material nanoestructurado, según reivindicación 1,
caracterizado porque comprende:
a) entre 20 y 89,5% en volumen de α -alúmina con tamaño de
30 partícula inferior a 500 nm;
b) entre 10 y 79,5% en volumen de circonita estabilizada
mediante solución sólida de óxido de itrio u óxido de
cerio y tamaño medio de partícula inferior a 350 nm;
c) entre 0,5 y 10% en volumen de nanopartículas de circonita
35 pura sin elementos en solución sólida y con un tamaño
medio de partícula inferior a 100 nm.
5. Material nanoestructurado, según una cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque presenta una resistencia a la fractura en flexión superior a 500 MPa, un umbral de fractura superior a 4 MPam^{1/2} y una tenacidad superior 6 MPam^{1/2}.

5

6. Procedimiento de obtención un material nanoestructurado compuesto de alúmina y zircona con un contenido en elementos diferentes de Al, Zr, Hf, Y, Ce y O inferior a 100 ppm, un contenido en Cl inferior a 1 ppm, y donde al menos uno de los componentes tiene un tamaño de grano medio en el material final inferior a 500 nm, y al menos 1/10 parte de las partículas está en posición intragranular, donde dicho procedimiento se caracteriza porque comprende las siguientes etapas:

- 15 a) mezcla de al menos una suspensión acuosa formada por de un polvo cerámico oxidico y un carbonato de metal;
- b) ajuste del pH de la mezcla preparada en la etapa (a);
- c) secado de la suspensión obtenida en la etapa (b) dando lugar a un polvo seco;
- 20 d) conformado del polvo obtenido en la etapa (c);
- e) sinterizado del polvo conformado obtenido en la etapa (d).

7. Procedimiento según la reivindicación 6 donde el polvo cerámico oxidico en la etapa (a) es α -Al₂O₃, el cual se mezcla en una suspensión acuosa con carbonato de circonio.

8. Procedimiento según reivindicación 6 donde el polvo cerámico oxidico en la etapa (a) es Ce-TZP o Y-TZP, el cual se mezcla en una suspensión acuosa con carbonato de aluminio.

9. Procedimiento según reivindicación 6 donde se mezclan dos suspensiones acuosas, una de α -Al₂O₃ con carbonato de circonio y otra de Ce-TZP o Y-TZP con carbonato de aluminio.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 donde en la etapa (a) el contenido en

sólidos total es inferior al 85% en peso y la mezcla se mantiene en agitación mediante un dispositivo magnético o mecánico que favorezca la dispersión.

5 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 donde en la etapa (b) se añade un ácido orgánico o inorgánico hasta que el pH de la suspensión es inferior a 6.

10 12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el ácido utilizado es ácido acético.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12 donde el secado de la etapa (c) se realiza mediante atomización o liofilización.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13 donde la etapa (d) se realiza mediante un método de conformado a partir de suspensiones cerámicas seleccionado entre colaje atmosférico, colaje a presión y colaje en cinta.

15. Procedimiento según la reivindicación 14 donde el conformado de la etapa (d) se hace mediante prensado isostático en frío.

16. Procedimiento según la reivindicación 15 donde la presión aplicada está entre 100 y 400 MPa.

30 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 16 donde la etapa (e) se lleva a cabo a una temperatura máxima comprendida entre 1400 y 1600°C.

35 18. Uso de un material nanoestructurado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 para la fabricación de un producto seleccionado de un grupo que consiste en prótesis de rodilla, prótesis de cadera, implantes, pilares o estructuras dentales, componentes mecánicos para bombas,

baterías alcalinas, componentes cerámicos para neurología estereotáctica y herramientas de corte.

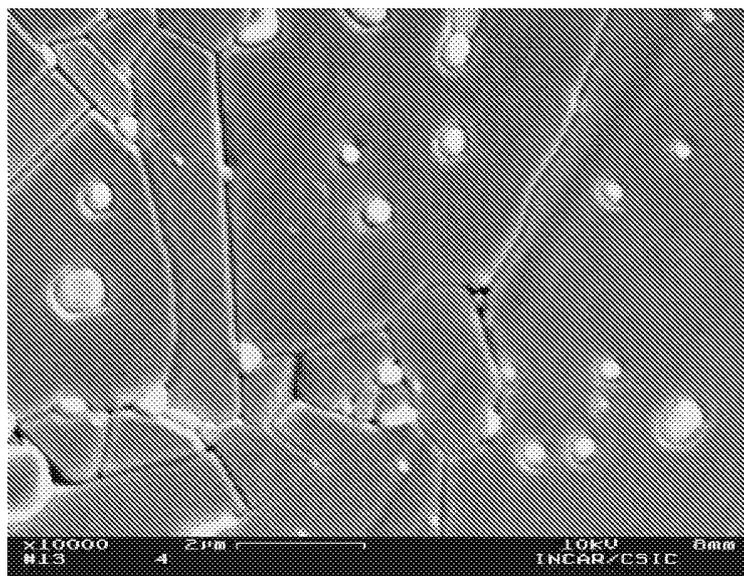


FIG. 1

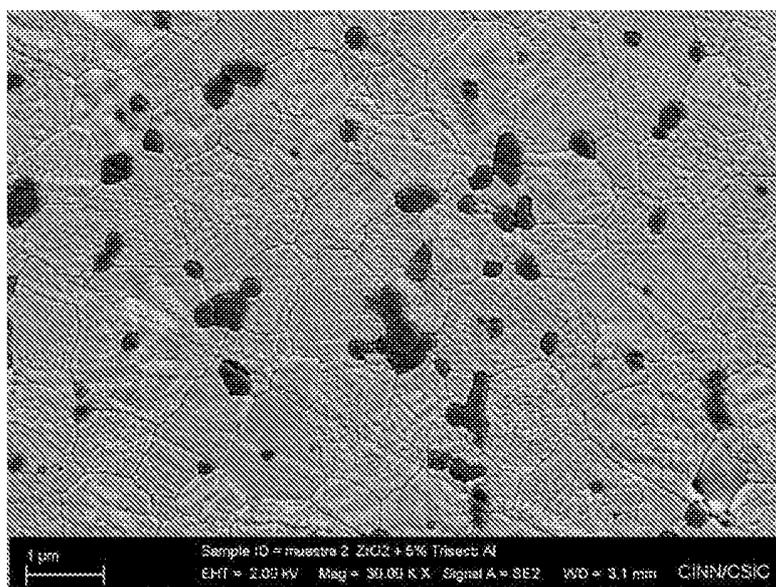


FIG. 2

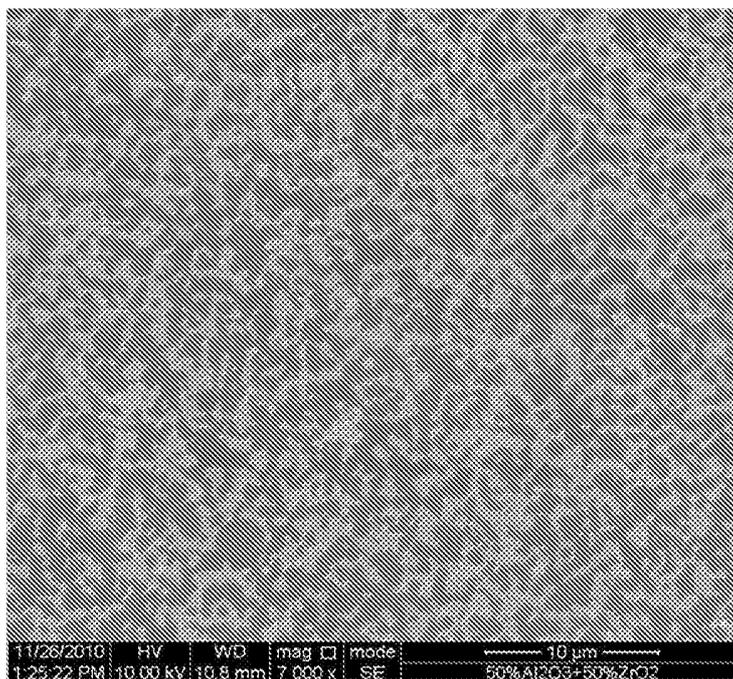


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B, C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | Maria Cecilia Corrêa of Sá et al. "Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments" Materials Research 2004 Vol.7 N°4 pages 643-649; paragraphs 1,3, Table 1. | 1-5,18 |
| X | DYATLOVA, YA. ET AL. "Structure evolution in Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) ceramic composites during sintering" Advances in Science and Technology 2010 Vol.65 pages 11-15; the whole document. | 1,3-5 |
| X | GEUZENS, E. ET AL. "Synthesis and mechanical and tribological characterization of alumina-ytria stabilized zirconia (YSZ) nanocomposites with YSZ synthesized by means of an aqueous solution-gel method or a hydrothermal route" Ceramics International 2008 Vol.34 pages 1315-1325; paragraph 3. | 1,2,4,5 |

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
11/12/2012

Date of mailing of the international search report
(24/01/2013)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070745

| C (continuation). | | DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |
|-------------------|---|-------------------------------------|
| Category * | Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | TAAVONI-GILAN, A. ET AL. "The effect of zirconia content on properties of Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) composite nanopowders synthesized by aqueous sol-gel method" Journal of Non-Crystalline Solids 2009 Vol.355 pages 311-316; paragraph 1, Table 1. | 1,2,4 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070745

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/119 (2006.01)

C04B35/48 (2006.01)

C04B35/10 (2006.01)

C01G25/02 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070745

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, C01G

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones nº |
|------------|---|--|
| X | Maria Cecilia Corrêa de Sá et al. "Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments" Materials Research 2004 Vol.7 N°4 páginas 643-649; apartados 1,3, Tabla 1. | 1-5,18 |
| X | DYATLOVA, YA. ET AL. "Structure evolution in Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) ceramic composites during sintering" Advances in Science and Technology 2010 Vol.65 páginas 11-15; todo el documento. | 1,3-5 |
| X | GEUZENS, E. ET AL. "Synthesis and mechanical and tribological characterization of alumina-ytria stabilized zirconia (YSZ) nanocomposites with YSZ synthesized by means of an aqueous solution-gel method or a hydrothermal route" Ceramics International 2008 Vol.34 páginas 1315-1325; apartado 3. | 1,2,4,5 |

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.
11/12/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
24 de enero de 2013 (24/01/2013)

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

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2012/070745

| C (Continuación). | | DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES |
|-------------------|---|--|
| Categoría * | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones n° |
| X | TAAVONI-GILAN, A. ET AL. "The effect of zirconia content on properties of Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) composite nanopowders synthesized by aqueous sol-gel method" Journal of Non-Crystalline Solids 2009 Vol.355 páginas 311-316; apartado 1, Tabla 1. | 1,2,4 |

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C04B35/119 (2006.01)

C04B35/48 (2006.01)

C04B35/10 (2006.01)

C01G25/02 (2006.01)