



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 620**

21 Número de solicitud: 200800743

51 Int. Cl.:

**C04B 35/56** (2006.01)

**C04B 35/565** (2006.01)

**C10B 53/02** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **14.03.2008**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.2010**

Fecha de la concesión: **20.12.2010**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **03.01.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**03.01.2011**

73 Titular/es: **Universidad de Sevilla**  
**OTRI-Pabellón de Brasil**  
**Paseo de las Delicias, s/n**  
**41013 Sevilla, ES**

72 Inventor/es: **Valera Fera, Francisco Manuel;**  
**Martínez Fernández, Julián y**  
**Ramírez de Arellano López, Antonio**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos.**

57 Resumen:

Procedimiento de fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos avanzados a partir de precursores vegetales, concretamente a partir de la infiltración de aleaciones metálicas en preformas de carbón obtenidas por pirólisis de precursores celulósicos. La invención incluye también un procedimiento de unión de estos materiales.

La invención es aplicable fundamentalmente al ámbito de la obtención de materias primas utilizable en un amplio espectro de la industria, para la obtención de componentes para aplicaciones que se basen en sus propiedades de dureza, resistencia a la fricción, conductividad térmica, conductividad eléctrica, resistencia mecánica, alta superficie específica, porosidad, resistencia a la corrosión, resistencia al choque térmico, y baja densidad.

ES 2 334 620 B1

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos.

### 5 Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos avanzados a partir de precursores vegetales, concretamente a partir de la infiltración de aleaciones metálicas en pre-  
10 formas de carbón obtenidas por pirólisis de precursores celulósicos. La invención incluye también un procedimiento de unión de estos materiales.

La invención es aplicable fundamentalmente al ámbito de la obtención de materias primas utilizable en un amplio espectro de la industria, para la obtención de componentes para aplicaciones que se basen en sus propiedades de dureza, resistencia a la fricción, conductividad térmica, conductividad eléctrica, resistencia mecánica, alta superficie  
15 específica, porosidad, resistencia a la corrosión, resistencia al choque térmico, y baja densidad.

### Estado de la técnica

El inicio de la investigación en nuevos materiales cerámicos se ha debido a las limitaciones de las aleaciones metálicas para su uso en aplicaciones estructurales y/o en ambientes agresivos a altas temperaturas [1]. Los materiales cerámicos poseen un punto de fusión más alto que los metales, lo que les permite soportar durante periodos de tiempos dilatados el efecto de la temperatura, y los esfuerzos mecánicos. El desarrollo de materiales que puedan ser usados a temperaturas más altas que los metales ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ) posee muchas ventajas y nuevas aplicaciones, por ejemplo: el aumento de la temperatura de trabajo de motores y turbinas incrementa su eficiencia y reduce las emisiones de gases  
25 contaminantes [2-5].

Una de estas cerámicas es el carburo de silicio (SiC). Este material fue sintetizado por primera vez en 1890 por E. G. Acheson (en un intento de fabricar diamantes artificiales), no existe de forma natural, aunque se ha detectado su formación en meteoritos. Esta cerámica posee las siguientes propiedades que la hacen en conjunto el mejor candidato para aplicaciones estructurales a alta temperatura, superior a otros materiales cerámicos como alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) o zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) [5]:  
30

- Baja densidad - Muy importante para aplicaciones aeroespaciales.
- 35 • Alta resistencia a alta temperatura - No disminuye significativamente con la temperatura hasta  $1500^{\circ}\text{C}$ .
- Bajo coeficiente de expansión térmica - No crea tensiones en las zonas de contacto con otros componentes durante los ciclos de calentamiento.
- 40 • Alta conductividad térmica - Evita los sobrecalentamientos en las uniones metal cerámico.
- Alta estabilidad química - La temperatura de descomposición es  $2400^{\circ}\text{C}$
- 45 • Excelente resistencia a la corrosión y oxidación
- Alta resistencia al choque térmico
- Alta resistencia a la abrasión en temperatura
- 50 • Alta dureza - muy cercana a la del diamante.
- Resistencia a la propagación de fisuras - Es inferior a la de otras cerámicas. La mejora de esta propiedad en SiC es uno de los retos actuales en ciencia de materiales [6].

La principal limitación para uso de este material ha sido la fabricación de piezas de tamaño macroscópico. El polvo de carburo de silicio se ha usado como material abrasivo desde su descubrimiento. Durante la segunda guerra mundial se intento usar como elemento de calentamiento, sin embargo fue imposible obtener piezas de SiC de alta densidad. En 1974 S. Prochaza [7, 8] descubrió que era posible la fabricación de piezas de SiC a partir de polvo compactado a alta temperatura (sinterizado) con pequeñas adiciones de boro y carbono. Desde este momento el SiC ha recibido una gran atención para su uso en los siguientes campos de aplicación [2-5, 9, 10]:  
60

- Componentes resistentes a la abrasión y corrosión - Juntas mecánicas, válvulas, rebajado de superficies, piezas de corte en la industria papelera, etc.
- 65 • Componentes resistentes a la temperatura - Intercambiadores de calor, ventiladores cerámicos, elementos de calentamiento, tubos protectores, etc.
- Componente de motores y turbinas.

## ES 2 334 620 B1

- Componentes para la industria del acero y otros metales (refinamiento y manufactura).
- Porta catalizador
- Paredes de refrigeración en reactores de fusión nuclear

Los principales métodos de fabricación de piezas de SiC son:

### • *Sinterizado en caliente sin presión [11-13]*

El polvo de SiC se mezcla con pequeñas cantidades de B y C y se calienta a temperaturas entre 2000-2300°C.

*Inconvenientes:*

- ✓ Las altas temperaturas hacen necesario el uso de tecnologías más caras.
- ✓ El control de la temperatura es muy crítico y sólo puede hacerse con pirómetros ópticos, que presentan problemas de precisión.
- ✓ Se pueden producir transformaciones entre los distintos polimorfismos de SiC dando lugar a crecimiento de tamaño de grano anómalo.
- ✓ Necesita de acabado final, lo que aumenta costes considerablemente debido a la resistencia al desgaste del material.
- ✓ La resistencia del producto final disminuye considerablemente a altas temperaturas.
- ✓ Los aditivos usados para el sinterizado pueden alterar otras propiedades como resistencia a la corrosión.

### • *Sinterizado en caliente con presión [14]*

Produce materiales con mayor resistencia que los producidos por el sinterizado sin presión.

*Inconvenientes:*

- ✓ Solo es aplicable para geometrías simples
- ✓ El coste es incluso más elevado que el del sinterizado sin presión

### • *Deposición química en fase vapor [15, 16]*

Se produce a partir de la reacción en un gas que contiene Si y C, depositándose posteriormente en un sustrato. Produce SiC puro sin aditivos.

*Inconvenientes:*

- ✓ Solo pueden producirse láminas delgadas
- ✓ La velocidad de crecimiento es muy lenta
- ✓ El tamaño de los granos varía sistemáticamente durante el proceso de deposición.

### • *Compactado por reacción [17, 18]*

Una mezcla de SiC en polvo y C se hace reaccionar con SiC gaseoso o líquido. La temperatura de fabricación es inferior (1410°C).

*Inconvenientes:*

- ✓ Las áreas de contacto entre los granos de SiC son pequeñas y el material presenta muy baja resistencia a alta temperatura ya que está controlada por el flujo de silicio [19-21].

## ES 2 334 620 B1

### • Infiltración reactiva [22-25]

Fabricación de carburo de silicio a partir de la infiltración de silicio líquido en preformas de carbono artificiales.

#### 5 Inconvenientes:

- ✓ La estructura necesita optimización en su interconectividad y no presenta direccionalidad. Los poros son de tamaño uniforme sin jerarquización, lo que limita ciertas aplicaciones en las que la superficie específica es importante.

10

### • Fabricación por pirólisis e infiltración con silicio de precursores vegetales

15 Existe una patente relativa a la fabricación de carburo de silicio a partir de la infiltración de silicio líquido en preformas de carbono naturales [26-27] que han sido un paso previo en el desarrollo de la tecnología que se presenta.

La microestructura y propiedades de estas cerámicas de SiC fabricadas por infiltración de silicio líquido en carbón vegetal se describen en diversas publicaciones [28-37], así como el modelado del proceso de fabricación [38] y de su comportamiento mecánico [39].

20

Los resultados obtenidos indican que estas cerámicas presentan múltiples ventajas frente a las obtenidas mediante otros procedimientos de fabricación, que las hacen susceptibles de ser usadas en un amplio rango de aplicaciones [40].

25 La invención que se solicita patentar, es una adición de nuevos procesos al de fabricación de los materiales biomiméticos de carburo de silicio o modificación de éstos, que permite obtener cerámicas porosas y materiales multifásicos avanzados con un gran rango de composiciones y fases. La invención incluye también un procedimiento de unión de estos materiales.

30 La invención es aplicable fundamentalmente al ámbito de la obtención de materias primas utilizable en un amplio espectro de la industria, para la obtención de componentes para aplicaciones que se basen en sus propiedades de dureza, resistencia a la fricción, conductividad térmica, conductividad eléctrica, resistencia mecánica, alta superficie específica, porosidad, resistencia a la corrosión, resistencia al choque térmico, y baja densidad.

35 Los procesos que incluye esta patente de adición, no han sido publicados en la literatura científica por los inventores, no existiendo patentes de dichos procesos.

### Referencias

- 40 1. W. D. **Kingery**, "Social needs and ceramic technology", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59(6), 598-600 (1980).
2. H. B. **Strock**, *Spectrum Materials Manufacturing*, 35, 1-11 (1992).
3. J. D. **Cawley** and C. E. **Semler**, "Silicon Carbide' 87", Ceramic Transactions vol.2, *American Ceramics Society* (1987).
- 45 4. S. J. **Dapkunas**, "Ceramics Heat Exchangers", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67 [2] 388-91 (1988).
5. K. **Yamada** y M. **Mori**, "Properties and applications of SiC ceramics", en "Silicon carbide ceramics", pp. 13-44, *Elsevier Applied Science*, ISBN 1-85166-560-9, 1991.
- 50 6. R. **Naslain**, "Materials design and processing of high temperature matrix composites: state of the art and future trends", *Adv. Composite mater.* Vol. 8, No. 1, pp. 3-16, 1999.
7. S. **Prochazka**, GE report, SRD-72-035, 1972.
- 55 8. S. **Prochazka**, "The role of boron and carbon in the sintering of silicon carbide", Special Ceramics Vol. 6, *British Ceramics Research Association*, 171-81, 1975.
9. G. **Wei**, and V. **Tennery**, "Evaluation of tubular ceramics heat exchanger materials in residual oil combustion environments", ORNL/TM-757, 1981.
- 60 10. G. **Trantina**, "Design techniques for ceramics in fusion reactors", *Nucl. Eng. Des.* 54(1), 676-677, 1979.
11. C. **Greskovic** y J. H. **Rosolowski**, "Sintering of covalent solids", *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(7-8), p. 336-43, 1976.
- 65 12. W. **Bocker** y H. **Hausner**, "Observations on the sintering characteristic of submicrom silicon carbide powders", *Science of Ceramics* 9, pp. 168-75, 1977.

13. H. **Tanaka**, “Sintering of SiC”, en “Properties and applications of SiC ceramics”, “Silicon carbide ceramics”, pp. 213-238, *Elsevier Applied Science*, ISBN 1-85166-560-9, 1991.
14. R. A. **Alliegro**, L. B. **Coffin** y J. R. **Tinklepaught**, *J. Am. Ceram. Soc.* 39, p. 386 (1956).
15. T. **Hirai**, y M. **Sasaki**, “SiC prepared by chemical vapor deposition”, en “Properties and applications of SiC ceramics”, “Silicon carbide ceramics”, pp. 77-98, *Elsevier Applied Science*, ISBN 1-85166-560-9, 1991.
16. T **Hirai**, H. **Asakura**, y M **Sasaki**, *Bull. Japan Inst. Met.*, 26, p. 809 (1987).
17. C. **Forrest**, P. **Kenedy** and J. **Shennan**, “The fabrications and properties of self- bonded silicon carbide”, *Special Ceramics*, Vol. 5, pp. 99-123, 1972.
18. O. **Chakrabati**, S. **Ghosh** y J. **Mukerji**, “Influence of grain size, free silicon content and tempreature in the strength and toughness of reaction bonded silicon carbide”, *Ceramics International*, 5(2), 118-123, 1991.
19. B. **John**, and J. **Wachtman**, “Structural Ceramics” Vol. 29, *Academic Press*, 91-163, 1989.
20. **Hockey** B.J., and **Wiederhorn** S.M., “Effect of microstructure on the creep of siliconized silicon carbide”, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [7] 1822-30 (1992).
21. **Sheldon M. Wiederhorn**, B. J. **Hockey** and J. D. **French**, “Mechanisms of deformation of silicon nitride and silicon carbide at high temperatures”, *J. European Ceramic Society*, Volume 19, Issues 13-14, 2273-2284, 1999.
22. **Singh M** y **Behrendt DR**, “Reactive melt infiltration of silicon-niobium alloys in microporous carbon”, *J. Mater. Res.*, 1994; 9:1701.
23. **Singh M** y **Behrendt DR.**, “Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys in microporous carbon”, *Mater. Sci. and Eng.*, 1995; A194:193.
24. **Singh M** y **Behrendt DR**, “Microstructure and mechanical properties of reaction-formed silicon carbide (RFSC) ceramics”, *Mater. Sci. and Eng.*, 1994; A187:183.
25. **Muñoz A**, **Martínez Fernández J**, **Domínguez Rodríguez A**, y **Singh M**, “High temperature compressive strength of reaction formed silicon carbide (RFSC) ceramics”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1998; 18:65.
26. Procedimiento para la fabricación de carburo de silicio a partir de precursores vegetales. Patente española P200102278 (9/2001)
27. Procedure to fabricate silicon carbide ceramics from natural precursors. Patente internacional PCT/ES 02/00483 (4/11/2002).
28. J. **Martínez-Fernández**, F.M. **Valera-Feria** y M. **Singh**, “Microstructure and thermomechanical characterization of bimorphic silicon carbide-based ceramics”, *Scripta Materialia* 43 (2000) 813-818.
29. **Martínez-Fernández J.**, **Valera-Feria F. M.**, and **Domínguez Rodríguez A.** y **Singh M.**, “Microstructure and thermomechanical characterization of bimorphic silicon carbide-based ceramics, Environment Conscious Materials”; Ecomaterials. ISBN: 1-894475-04-6. *Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum.*, pp. 733-740 (2000).
30. F.M. **Varela-Feria**, J. **Martínez-Fernández**, A.R. de **Arellano-López**, and M. **Singh**, “Low Density Bio-morphic Silicon Carbide: Microstructure and Mechanical Properties”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 22 [14-15] pp. 2719-2725 (2002).
31. M. **Singh**, J. **Martínez-Fernández** and A.R. de **Arellano-López**, “Environmentally Conscious Ceramics (Ecoceramics) from Natural Wood Precursors”, *Current Opinions on Solid State & Material Science* Vol. 7, pp. 247-254 (2003).
32. Y. **Kardashev**, I. **Burenkov**, B. **Smirnov**, A.R. de **Arellano-López**, J. **Martínez-Fernández**, F.M. **Varela-Feria**, Elasticity and Inelasticity of Biomorphic Silicon Carbide Ceramics, *Physics of the Solid State*, V.46, N10 (2004) 1873-1877.
33. T.S. **Orlova**, B.I. **Smirnov**, A.R. de **Arellano López**, J. **Martínez Fernández**, R. **Sepúlveda**, Anisotropy of electric resistivity of Sapele-based biomorphic SiC/Si composites, *Physics of the Solid State*, V.47, N2 (2005), 220-223
34. L. S. **Parfen'eva**, B. I. **Smirnov**, I. A. **Smirnov**, H. **Misiorek**, J. **Mucha**, A. **Jezowski**, A. R. de **Arellano-Lopez**, J. **Martínez-Fernandez**, y R. **Sepúlveda**. Thermal Conductivity of Bio-SiC and the Si Embedded in Cellular Pores of the SiC/Si Biomorphic Composite. *Physics of the Solid State*, Vol. 49, No. 2, pp. 211–214 (2007).

35. T. S. Orlova, D. V. II'in, B. I. Smirnov, I. A. Smirnov, R. Sepulveda, J. Martínez-Fernández, and A. R. de Arellano-Lopez Electrical Properties of Bio-SiC and Si Components of the SiC/Si Biomorphic Composite. *Physics of the Solid State*, Vol. 49, No. 2, pp. 205–210 (2007).

5 36. I. A. Smirnov, B. I. Smirnov, H. Misiorek, A. Jezowski, A. R. de Arellano-Lopez, J. Martínez-Fernández, F. M. Varela-Feria, A. I. Krivchikov, G. A. Zviagina, and K. R. Zhekov Heat Capacity and Velocity of Sound in the SiC/Si Biomorphic Composite *Physics of the Solid State*, Vol. 49, N 10 1839-1844 (2007).

10 37. I. A. Smirnov, B. I. Smirnov, A. I. Krivchikov, H. Misiorek, A. Jezowski, A. R. de Arellano-Lopez, J. Martínez-Fernández, R. Sepulveda. Heat Capacity of Silicon Carbide at Low Temperatures *Physics of the Solid State*, V49, N2 1835-1838 (2007).

15 38. F. M. Varela-Feria, J. Ramírez-Rico, A. R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández. Reaction-formation Mechanisms and Microstructure Evolution of Biomorphic SiC. *Journal of Materials Science*, DOI 10.1007/s10853-007-2207-4, en prensa (2008).

20 39. J. Martínez Fernández, A. Muñoz, A. R. de Arellano López, F. M. Valera Feria, A. Domínguez-Rodríguez, and M. Singh “Microstructure-mechanical property correlation in siliconized silicon carbide ceramics”. *Acta Materialia*, 51 [11] pp. 3259-3275 (2003).

40. A.R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández, P. González, C. Domínguez, V. Fernández-Quero, M. Singh. “Biomorphic sic: a new engineered ceramic material” (primer número) *Int. Journal of Applied Ceramic Technology* Vol. 1 pp. 95-100 (2004).

## 25 Descripción de la invención

La presente invención describe un procedimiento de fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de la infiltración de aleaciones metálicas en preformas de carbón obtenidas por pirólisis de precursores celulósicos.

30 La selección de los precursores celulósicos es un paso de gran importancia. Se pueden utilizar una gama de maderas de distintas densidades (pino, sapelli, haya, etc), y madera procesada como puede ser tableros de madera prensada o laminado. Los precursores seleccionados deberán tener una distribución de poros, que produzca una microestructura óptima para la infiltración, por lo que los precursores serán distintos según el comportamiento de mojado de las aleaciones a infiltrar.

La necesidad de fabricación de formas finales complejas hace esencial el desarrollo de un sistema versátil y robusto de unión de estos materiales, que también se incluye en la invención.

40 En el procedimiento de fabricación se establecen seis fases operativas:

### 1. Proceso de secado de precursor.

45 Se somete el precursor a una primera fase de secado, que se realiza durante un tiempo de 12 a 36 horas en estufa a temperaturas entre 50°C y 100°C si el precursor ha sido previamente preparada para uso industrial, o durante 36 a 150 horas en caso contrario.

### 2. Proceso de pirólisis.

50 Tras el secado, el precursor celulósico se somete a un proceso de pirólisis, que consiste en la descomposición por calentamiento de la materia orgánica, se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, de manera que las sustancias volátiles y el agua desaparecen como gases no contaminantes quedando carbón como residuo del proceso. De forma más concreta en el procedimiento de la invención la pirólisis se realiza con presiones parciales de oxígeno de orden  $10^{-1}$  Torr o inferiores, a una velocidad de calentamiento comprendida entre 0.1°C a 5°C por minuto hasta temperaturas superiores a 600°C y un posterior enfriamiento a una velocidad de 1°C a 15°C por minuto desde la temperatura máxima alcanzada hasta temperatura ambiente.

### 3. Proceso de infiltración.

60 Posteriormente se efectúa un proceso de infiltración, que puede realizarse con Si y con los metales aluminio, magnesio, titanio, cobre, hierro, cobalto, níquel, cromo, oro, plata, estaño, cinc y zirconio, aplicando presiones inferiores a  $10^{-1}$  torr y temperaturas entre 1400°C y 1700°C si el proceso tiene lugar con Si, y entre 700°C y 1900°C, con los metales. La velocidad de calentamiento se realizará a una velocidad de 0.1°C a 20°C por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperaturas final dependiendo del precursor celulósico utilizado. La fase de enfriamiento se realizará a una velocidad de 0.1°C a 100°C por minuto desde la temperatura máxima alcanzada hasta temperatura ambiente dependiendo del precursor celulósico utilizado.

## ES 2 334 620 B1

Para el proceso de infiltración con Si, se situarán los polvos de silicio, en formas sólida, en zonas que faciliten su posterior infiltración en la preforma de carbón ayudado por capilaridad a través de los poros. Todo el proceso se realiza en un crisol no reactivo, por ejemplo de nitruro de boro.

5 La cantidad de silicio se calcula de forma que se mantenga la reacción atómica (1:1) del compuesto SiC. Se pesará primero la preforma de carbón, se determinará luego el número de moldes de carbono y posteriormente la cantidad de silicio a usar.

10 Si esta cantidad se incrementa en aproximadamente un 20% se garantiza en una completa reacción de carbono. El carbono que no reacciona se quema en la utilización de la pieza a alta temperatura, afectando a su microestructura.

15 Durante el proceso de la infiltración con metal, la interacción entre el metal fundido y la estructura porosa de carbón desempeña un papel fundamental y esencial. Si no se utiliza la presión, el metal fundido debe mojar la estructura porosa de carbón. La mojabilidad describe si un líquido se separará de un substrato sólido o si bien se adhiere para mojarlo. Cuando un líquido y un sólido están en contacto, el equilibrio de las energías superficiales entre el vapor y sólido, sólido y líquido, y vapor y líquido determina la mojabilidad del líquido en sólido.

20 Para mejorar la mojabilidad, la infiltración puede realizarse con aleaciones, lo que permite modificar el ángulo de mojado. El uso de aleaciones modifica también el punto de fusión, de manera que se puedan producir las reacciones deseadas a menor temperatura. Las aleaciones pueden contener silicio, aluminio, magnesio, titanio, molibdeno, cobre, hierro, cobalto, níquel, cromo, oro, plata, niobio, estaño, cinc y zirconio, en la preforma de carbón. Se efectúa en un crisol no reactivo y aplicando temperaturas entre 700°C y 1900°C.

25 En este caso, se situarán los polvos de la aleación correspondiente, en formas sólida, en zonas que faciliten su posterior infiltración en la preforma de carbón ayudado por capilaridad a través de los poros. Todo el proceso se realiza en un crisol no reactivo, por ejemplo de nitruro de boro.

30 En estas infiltraciones hay un gran variedad de situaciones, que van desde la infiltración con cobre, que es no reactiva, hasta la generación de un amplio rango de segundas fases producto de reacciones químicas.

35 Por ejemplo, el uso de aleaciones de Al-Si son deseables para procesos de temperaturas en torno a 1000°C, y conllevan la formación del carburo de aluminio ( $Al_4C_3$ ), un intermetálico frágil que sería perjudicial a las características mecánicas compuestas. El contenido de silicio incrementa la mojabilidad y previene la formación de  $Al_4C_3$  debido a que desplaza el equilibrio de la reacción anterior hacia la izquierda. También se muestra que el magnesio muestra un papel más importante que el silicio a la hora de disminuir el Angulo de contacto.

40

#### 4. Eliminación selectiva del silicio/metales/fases producidas por reacción.

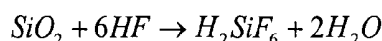
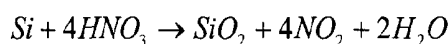
45 El uso de aleaciones metálicas en exceso durante la infiltración se realiza para asegurar que todo el carbón reacciona o que la infiltración es completa. Para eliminar de forma selectiva el silicio, aleaciones metálicas u otras fases producidas por reacción, existentes después del proceso de infiltración, se coloca el material fabricado a partir de los procesos anteriormente citados, en contacto con una preforma de carbón, y tratando el conjunto a temperaturas superiores a 700°C, con presiones parciales de oxígeno de orden  $10^{-1}$  Torr o inferiores.

50

Otro procedimiento para eliminar de forma selectiva el silicio/metal/fases producidas por reacción, durante el proceso de infiltración es a través de ataque químico con soluciones que contengan uno a varios de los siguientes compuestos: HF, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

55 Por ejemplo, para eliminar cualquier exceso de silicio en los poros se utiliza una mezcla del ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y del ácido fluorhídrico (HF). El ácido nítrico primero oxida el silicio para formar el dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) que es eliminado de los poros por el HF.

60



65

Después de eliminar el exceso de silicio, sigue habiendo una estructura porosa del carburo del silicio. Los materiales porosos pueden tener abiertos o cerrados los poros debido a la existencia o carencia del interconectividad entre poros. El termino estructura panal hacer referencia a un material con poros largos, continuos y alineados en una sola dirección. La madera en sí misma tiene porosidad abierta debido a

## ES 2 334 620 B1

conexiones en estrella entre los poros alineados axialmente. Algunas de estas conexiones pueden cerrarse durante pirolisis y la infiltración de silicio, pero hay evidencia de la existencia de poros abiertos en el bioSiC.

5 Los disolventes más comunes para el cobre son el ácido nítrico de concentración media, el ácido sulfúrico concentrado y caliente y el agua regia. El molibdeno se disuelve con ácido sulfúrico concentrado y caliente, el agua regia o una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico. El ácido nítrico diluido lo ataca aprecia-  
10 blemente, pero concentrado lo pasiva por oxidarlo a  $\text{MoO}_3$  insoluble. El titanio se disuelve con ácido sulfúrico concentrado, en agua regia, en ácido fluorhídrico o en mezclas de nítrico y fluorhídrico. El aluminio se disuelve fácilmente tanto en ácidos minerales diluidos (ácidos sulfúrico, clorhídrico,...) como en álcalis.

### 5. *Proceso de re-infiltración.*

15 Se puede realizar una re-infiltración de aluminio, magnesio, titanio, cobre, hierro, cobalto, níquel, cromo, oro, plata, estaño, cinc, zirconio y con aleaciones de silicio, aluminio, magnesio, titanio, molibdeno, cobre, hierro, cobalto, níquel, cromo, oro, plata, niobio, estaño, cinc y zirconio en la cerámica porosa obtenida tras  
20 practicar las etapas de eliminación del silicio. Se efectúa en un crisol no reactivo y aplicando temperaturas entre  $700^\circ\text{C}$  y  $1900^\circ\text{C}$  y presiones inferiores a  $10^{-1}$  Torr. La velocidad de calentamiento se realizará a una velocidad de  $0.1^\circ\text{C}$  a  $20^\circ\text{C}$  por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura final dependiendo del precursor celulósico utilizado. La fase de enfriamiento se realizará a una velocidad de  $0.1^\circ\text{C}$   
25 a  $100^\circ\text{C}$  por minuto desde la temperatura máxima alcanzada hasta temperatura ambiente dependiendo del precursor celulósico utilizado.

El uso de aleaciones permite modificar el ángulo de mojado y controlar la mojabilidad, por lo que la infiltración puede estar favorecida en la cerámica porosa. Si la infiltración no se produce por capilaridad, el fundido puede ser forzado a penetrar en la cerámica porosa gracias al uso de argón ultra puro a una presión de 0 a 25 MPa.

30

### 6. *Proceso de unión de los materiales desarrollados en los pasos 1-5.*

Se ponen en contacto las piezas mediante una presión inferior a 100 MPa, insertando una pasta que contenga carbono, silicio y pequeños granos de carburo de silicio entre las piezas a unir. La presión de gas será inferior a  $10^{-1}$  torr y las temperaturas se situaran entre  $1400^\circ\text{C}$  y  $1700^\circ\text{C}$  para los materiales fabricados mediante infiltración de Si, y entre  $700^\circ\text{C}$  y  $1900^\circ\text{C}$ , para los materiales fabricados mediante infiltración  
35 de metales. La velocidad de calentamiento se realizará a una velocidad de  $0.1^\circ\text{C}$  a  $20^\circ\text{C}$  por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura final dependiendo del precursor celulósico utilizado. La fase de enfriamiento se realizará a una velocidad de  $0.1^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$  por minuto desde la temperatura máxima alcanzada hasta temperatura ambiente dependiendo del precursor celulósico utilizado.

40

Un segundo tipo de proceso de unión se puede realizar poniendo en contacto las preformas de carbón mediante una presión inferior a 30 MPa, insertando una pasta que contenga carbono, silicio y pequeños granos de carburo de silicio entre las piezas a unir y posteriormente realizar los procesos de infiltración descritos en el apartado 3.

45

Un tercer tipo de proceso de unión se puede realizar poniendo en contacto las cerámicas porosas mediante una presión inferior a 100 MPa, insertando una pasta que contenga carbono, silicio y pequeños granos de carburo de silicio entre las piezas a unir y posteriormente realizar los procesos de infiltración descritos en el apartado 5.

50

Estas uniones tienen una resistencia similar a los materiales desarrollados a través de esta invención, por lo que no producirían una disminución de sus propiedades durante el uso en aplicaciones específicas.

55

Entre las ventajas del procedimiento descrito podemos destacar:

- Bajo coste, debido a las bajas temperaturas de procesado, del orden de  $600$  y  $900^\circ\text{C}$  inferiores al procesado por sinterizado, a que no es necesario partir de polvo de carburo de silicio como en los procesos de sinterizado, y debido a que las piezas no necesitan acabado final.
- Utilización de materiales regenerables, con la consecuente no producción de polución ambiental, siendo posible la fabricación de formas complejas con el simple moldeado previo de la madera de origen, a que no son necesarios aditivos, a una mayor velocidad de fabricación y a menor temperatura que los procedimientos de fabricación por reacción con gases.
- Las cerámicas obtenidas poseen la estructura fibrosa de la madera usada en la fabricación, estructura ideal para unas óptimas propiedades mecánicas ya que es el resultado del perfeccionamiento del proceso evolu-

65



## ES 2 334 620 B1

tivo. Los productos resultantes de la infiltración con silicio, alcanzan, con densidades un 50% inferiores, resistencias similares a las del carbono de silicio sinterizado y muy superiores a las del carbono de silicio compactado por reacción.

- 5 - Se obtiene de forma natural una estructura similar a la de los materiales compuestos de fibra continua, materiales diseñados para mejorar la baja tenacidad intrínseca de las cerámicas.
- Se pueden obtener una gran gama de micro estructuras y propiedades para aplicaciones específicas simplemente utilizando el precursor vegetal adecuado.
- 10 - La generación de materiales mixtos cerámico-metal, abre un amplio campo de aplicaciones asociados a la generación de materiales multifuncionales, que combinan alta resistencia mecánica con propiedades eléctricas, magnéticas, térmicas y ópticas diseñadas a medida.
- 15 - Las uniones por reacción descritas en esta invención permiten la fabricación de estos materiales con formas complejas y de forma robusta, lo que abre el abanico de aplicaciones ya que éstas son difícilmente alcanzables con los métodos convencionales de fabricación.

### Modo de realización de la invención

20 Para ilustrar el procedimiento descrito en la presente invención se describe el siguiente ejemplo de fabricación de material compuesto cerámico-metal con estructura interpenetrada de carburo de silicio y aluminio.

#### 1.- Selección y secado del precursor vegetal

25 Se toma un paralelepípedo de madera comercial de tipo (*Entandrophragma utile*) con dimensiones de 40 x 40 x 10 mm. Se seca durante un tiempo de 36 horas en estufa a temperaturas de 70°C. El peso de dicha pieza de madera es de 11.2 gramos (densidad 0.70 g/cm<sup>3</sup>) después del secado.

#### 30 2.- Proceso de pirólisis

Se coloca la pieza de madera en el centro de un tubo cerámico (de óxido de aluminio) por el que se hace pasar argón (un gas inerte) a una presión ligeramente superior a la presión atmosférica. El tubo pasa a través del centro de un horno. Los extremos del tubo cerámico se refrigeran para que las juntas de gomas situadas en estos extremos no se fundan.

35

Una vez que han pasado unos minutos y el argón fluye a través del tubo cerámico de manera estable, se procede al calentamiento del sistema. Se calienta a una velocidad de 0.4°C por minuto hasta una temperatura final de 1000°C (el proceso de calentamiento tarda 41 horas y 40 minutos). Se mantiene la temperatura de 1000°C durante 30 minutos y posteriormente se enfría a una velocidad de 5°C por minuto (el tiempo de enfriado es de 3 horas y 20 minutos).

40

Mediante este proceso la pieza de madera se transforma en carbón. La pieza de carbón tiene ahora unas dimensiones de 23.1 mm x 23.1 mm x 7.7 mm. El peso de la pieza de carbón es de 2.18 gramos (densidad 0.53 g/cm<sup>3</sup>).

45 El carbón se mecaniza con forma de disco. El disco tiene un diámetro de 14.3 mm y un grosor de 2.1 mm. El peso del disco es de 0.18 g.

#### 3.- Proceso de infiltración

50 Sobre la pieza de carbón se colocan gramos de silicio monocristalino y se coloca en un crisol cuyas paredes se han recubierto de nitruro de boro. El crisol se introduce en un horno de tubo, en el que, a continuación se hace vacío mediante una bomba rotatoria.

55 Se calienta el sistema a una velocidad 10°C por minuto hasta 1550°C (tiempo de calentamiento de 2 horas y 25 minutos). Se mantiene la temperatura de 1550°C durante 30 minutos. Posteriormente se procede al enfriamiento a 10°C por minuto hasta temperatura ambiente (tiempo de enfriamiento de 2 horas y 25 minutos).

Una vez que el sistema está a temperatura ambiente se apaga la bomba rotatoria, se hace entrar aire en el tubo, extrayéndose el crisol.

60

La muestra de cerámica biomórfica obtenida como resultado final no cambia su dimensión dentro del error de medida y pesa 0.81 gramos (densidad 2.42 g/cm<sup>3</sup>).

#### 4.- Eliminación selectiva del silicio/metales/fases producidas por reacción

65 Se introduce la muestra en un baño para la eliminación del silicio mediante ataque químico. Se realiza con una mezcla de HF/HNO<sub>3</sub> en proporciones de 62,4% en volumen de HF y 37,6% en volumen de HNO<sub>3</sub>, a temperatura ambiente, usando 20 ml de disolución y con un tiempo de ataque de 7 horas.

## ES 2 334 620 B1

El peso de la pieza después de este proceso es 0.67 gramos (densidad de 1.98 g/cm<sup>3</sup>) y las dimensiones no han cambiado dentro del error experimental. La pieza se limpia con agua destilada en un baño de ultrasonidos durante 24 horas.

### 5 5.- *Proceso de re-infiltración*

Se colocan 3 gramos de aluminio en polvo en la superficie de la muestra. Se efectúa en un crisol no reactivo y aplicando temperaturas de 800°C aplicando una presión con gas argon de 5 MPa. La velocidad de calentamiento se realiza a una velocidad de 5°C por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura final dependiendo del precursor celulósico utilizado. La fase de enfriamiento se realiza a una velocidad de 10°C por minuto desde la temperatura máxima alcanzada hasta temperatura ambiente.

Al final del proceso, el material mantiene sus dimensiones y pesa 0.83 g (densidad de 2.46 g/cm<sup>3</sup>).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos, **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:

- a) secado de precursor
- b) proceso de pirólisis
- c) proceso de infiltración
- d) eliminación selectiva del silicio/metales/fases producidas por reacción
- e) proceso de re-infiltración

2. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicación 1, **caracterizado** porque el secado del precursor se realiza durante 12 a 36 horas en estufa a temperaturas entre 50°C y 100°C si el precursor ha sido previamente preparado para uso industrial, o durante 36 a 150 horas en caso contrario.

3. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la etapa de pirólisis consta de una fase de calentamiento con velocidad de calentamiento de 0.1°C a 5°C por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar temperaturas superiores a 600°C dependiendo del precursor vegetal utilizado, y una fase de enfriamiento a una velocidad de 1°C a 15°C por minuto desde la temperatura máxima alcanzada hasta temperatura ambiente.

4. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque la etapa de pirólisis se realiza con presiones parciales de oxígeno del orden  $10^{-1}$  Torr inferiores.

5. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se efectúa en un crisol no reactivo una infiltración de silicio en la preforma de carbón obtenida tras practicar las etapas de secado y pirólisis a un precursor celulósico, aplicando a) temperaturas entre 1400°C y 1700°C, b) presiones inferiores a  $10^{-1}$  Torr c) velocidad de calentamiento de 0.1°C a 20°C por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura final dependiendo del precursor celulósico utilizado y d) velocidad de enfriamiento de 0.1°C a 100°C por minuto desde la temperatura máxima alcanzada hasta temperatura ambiente dependiendo del precursor celulósico utilizado.

6. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se efectúa en un crisol no reactivo, una infiltración de aluminio, magnesio, titanio, cobre, hierro, cobalto, níquel, cromo, oro, plata, estaño, cinc o zirconio, en la preforma de carbón obtenida tras practicar las etapas de secado y pirólisis a un precursor celulósico, aplicando a) temperaturas entre 700°C y 1900°C, b) presiones inferiores a  $10^{-1}$  Torr c) velocidad de calentamiento de 0.1°C a 20°C por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura final dependiendo del precursor celulósico utilizado y d) velocidad de enfriamiento de 0.1°C a 100°C por minuto desde la temperatura máxima alcanzada hasta temperatura ambiente dependiendo del precursor celulósico utilizado.

7. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicación 6, **caracterizado** porque el fundido puede ser forzado a penetrar en la cerámica porosa con argón ultra puro a una presión de 0 a 25 MPa, si la infiltración no se produce por capilaridad.

8. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se efectúa en un crisol no reactivo, una infiltración de aleaciones de silicio, aluminio, magnesio, titanio, molibdeno, cobre, hierro, cobalto, níquel, cromo, oro, plata, niobio, estaño, cinc o zirconio, en la preforma de carbón obtenida tras practicar las etapas de secado y pirólisis a un precursor celulósico, aplicando a) temperaturas entre 700°C y 1900°C, b) presiones inferiores a  $10^{-1}$  Torr c) velocidad de calentamiento de 0.1°C a 20°C por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura final dependiendo del precursor celulósico utilizado y d) velocidad de enfriamiento de 0.1°C a 100°C por minuto desde la temperatura máxima alcanzada hasta temperatura ambiente dependiendo del precursor celulósico utilizado.

9. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicación 8, **caracterizado** porque el fundido puede ser forzado a penetrar en la cerámica porosa con argón ultra puro a una presión de 0 a 25 MPa, si la infiltración no se produce por capilaridad.

10. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el silicio/metal/fases producidas por reacción, existentes después del proceso de infiltración se eliminan de forma selectiva, mediante el contacto con una preforma de carbón

## ES 2 334 620 B1

obtenida tras practicar las etapas de secado y pirólisis, y tratando el conjunto a temperaturas superiores a 700°C, con presiones parciales de oxígeno de orden  $10^{-1}$  Torr o inferiores.

5 11. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el silicio/metal/fases producidas por reacción, existentes después del proceso de infiltración se eliminan de forma selectiva mediante ataque químico es soluciones que contengan uno a varios de los siguientes compuestos: HF, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

10 12. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicaciones 10 ú 11, **caracterizado** porque en la cerámica porosa obtenida se efectúa en un crisol no reactivo, una re-infiltración de aluminio, magnesio, titanio, cobre, hierro, cobalto, níquel, cromo, oro, plata, estaño, cinc o zirconio, aplicando a) temperaturas entre 700°C y 1900°C, b) presiones inferiores a  $10^{-1}$  Torr c) velocidad de calentamiento de 0.1°C a 20°C por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperaturas final dependiendo del precursor celulósico utilizado y d) velocidad de enfriamiento de 0.1°C a 100°C por minuto desde la temperatura  
15 máxima alcanzada hasta temperatura ambiente dependiendo del precursor celulósico utilizado.

13. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicación 12, **caracterizado** porque el fundido puede ser forzado a penetrar en la cerámica porosa con argón ultra puro a una presión de 0 a 25 MPa, si la infiltración no se produce por capilaridad.  
20

14. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicaciones 10 ú 11, **caracterizado** porque en la cerámica porosa obtenida se efectúa en un crisol no reactivo, una re-infiltración de aleaciones de silicio, aluminio, magnesio, titanio, molibdeno, cobre, hierro, cobalto, níquel, cromo, oro, plata, niobio, estaño, cinc o zirconio, aplicando a) temperaturas entre 700°C y 1900°C, b) presiones  
25 inferiores a  $10^{-1}$  Torr c) velocidad de calentamiento de 0.1°C a 20°C por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperaturas final dependiendo del precursor celulósico utilizado y d) velocidad de enfriamiento de 0.1°C a 100°C por minuto desde la temperatura máxima alcanzada hasta temperatura ambiente dependiendo del precursor celulósico utilizado.

30 15. Procedimiento para la fabricación de cerámicas porosas y materiales multifásicos a partir de precursores celulósicos según reivindicación 14, **caracterizado** porque el fundido puede ser forzado a penetrar en la cerámica porosa con argón ultra puro a una presión de 0 a 25 MPa, si la infiltración no se produce por capilaridad.

35 16. Procedimiento de unión de cerámicas porosas y materiales multifásicos fabricados según reivindicación 1 a 15, **caracterizado** porque se ponen en contacto las piezas mediante una presión inferior a 100 MPa, insertando una pasta que contenga carbono, silicio y pequeños granos de carburo de silicio entre las piezas a unir. La presión de gas será inferior a  $10^{-1}$  torr y las temperaturas se situaran entre entre 1400°C y 1700°C para los materiales fabricados mediante infiltración de Si, y entre 700°C y 1900°C, para los materiales fabricados mediante infiltración de metales. La velocidad de calentamiento se realizará a una velocidad de 0.1°C a 20°C por minuto desde temperatura ambiente hasta alcanzar la  
40 temperaturas final dependiendo del precursor celulósico utilizado. La fase de enfriamiento se realizará a una velocidad de 0.1°C a 100°C por minuto desde la temperatura máxima alcanzada hasta temperatura ambiente dependiendo del precursor celulósico utilizado.

45 17. Procedimiento de unión de cerámicas porosas y materiales multifásicos, **caracterizado** porque se ponen en contacto las preformas de carbón, fabricadas según las reivindicaciones 1 a 4, mediante una presión inferior a 30 MPa, insertando una pasta que contenga carbono, silicio y pequeños granos de carburo de silicio entre las piezas a unir y posteriormente realizar los procesos de infiltración según las reivindicaciones 5 a 15.

50 18. Procedimiento de unión de cerámicas porosas y materiales multifásicos, **caracterizado** porque se ponen en contacto las cerámicas porosas, fabricadas según las reivindicaciones 1 a 11, mediante una presión inferior a 100 MPa, insertando una pasta que contenga carbono, silicio y pequeños granos de carburo de silicio entre las piezas a unir y posteriormente realizar los procesos de re-infiltración según las reivindicaciones 12 a 15.

55 19. Cerámicas porosas y materiales multifásicos obtenidos a partir de precursores celulósicos según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 18.

60 20. Uso de las cerámicas porosas y materiales multifásicos obtenidos según reivindicación 16 para aplicaciones que se basen en sus propiedades de dureza, resistencia a la fricción, conductividad térmica, conductividad eléctrica, resistencia mecánica, alta superficie específica, porosidad, resistencia a la corrosión, resistencia al choque térmico y densidad como: filtros, reforzantes, protección antibalística, intercambiadores de calor, portacatalizadores, elementos de frenado, componentes sujetos a fricción, elementos de calentamiento, elementos de corte, elementos de pulido, elementos de unión, boquillas, sellos mecánicos, utillaje para hornos, trampas de partículas, sistemas de ignición, herramientas, elementos decorativos y/o artísticos, elementos para fundiciones, disipadores térmicos de alta temperatura, protectores para sobretensiones, pararrayos, imanes, imanes componentes de transformadores, motores y generadores,  
65 aplicaciones médicas (prótesis, implantes, piezas dentales), soportes para crecimiento celular.



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 334 620

② Nº de solicitud: 200800743

② Fecha de presentación de la solicitud: 14.03.2008

③ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WILKES T E et al. Composites by aluminum infiltration of porous silicon carbide derived from wood precursors. Scripta Materialia (2006). Disponible on-line en Septiembre de 2006. Vol. 55, pp. 1083-1086. ISSN 1359-646.	1-20
A	WANG T-C et al. Fabrication and the wear behaviors of the carbon/aluminum composites based on wood templates. Carbon (2006). Disponible online en Noviembre 2005. Vol. 44, No. pp. 900-906. ISSN 0008-6223.	1-20
A	WANG T-C et al. Preparation and thermal properties of metal matrix composites with wood-structure. Materials&Design (2008). Disponible online en Junio 2007. Vol. 29, No. 6, pp. 1275-1279. ISSN 0261-3069.	1-20
A	ES 2187371 A1 (UNIVERSIDAD DE SEVILLA) 01.06.2003, columna 3, líneas 60-66.	1-20

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

25.02.2010

Examinador

J. A. Peces Aguado

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C04B 35/56** (2006.01)

**C04B 35/565** (2006.01)

**C10B 53/02** (2006.01)

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

C04B, C10B

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS, COMPENDEX, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.02.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 16-18	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 1-15, 19, 20	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 16-18	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 1-15, 19, 20	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Scripta Materialia (2006), Vol. 55, pp. 1083-1086	22-09-2006
D02	ES 2187371 A1	01-06-2003

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La invención objeto de este informe se refiere a un procedimiento de fabricación de cerámicas porosas de carburo partiendo de precursores celulósicos de carbono sometidos sucesivamente a (1) secado, (2) pirólisis, (3) infiltración con silicio, metales o aleaciones en estado fundido, (4) eliminación selectiva del silicio o metales u otras fases y (5) reinfiltración final. Además se refiere a un procedimiento en el que las piezas fabricadas por el anterior procedimiento se unen entre sí mediante la inserción de una pasta de C, Si y granos de SiC entre las piezas a unir sometidas a una presión entre ellas y sometidas a un ciclo térmico en atmósfera controlada. Asimismo, la invención se refiere a los productos obtenidos de los anteriores procedimientos así como a su uso en diversas aplicaciones.

D01 se refiere a un procedimiento fabricación de un material compuesto de matriz metálica (MMC) obtenido mediante la infiltración de Al-13Si-9Mg sobre un SiC biomórfico. En dicho procedimiento la madera fue pirolizada durante una hora en argón. Al carbón resultante se le hizo reaccionar con silicio puro fundido a 1550°C en vacío durante una hora. Tras la solidificación el exceso de silicio que no forma SiC se eliminó mediante un ataque en HF/HNO 1:1 concentrado. Se sigue con una reinfiltración del SiC con Al-13Si-9Mg situando una pieza de dicha aleación sobre la pieza de SiC y calentando para alcanzar la fusión de la aleación. Esta reinfiltración se llevó a cabo en dos condiciones distintas: a 900°C y sin presión en vacío o en atmósfera de nitrógeno ultrapuro a 0,1MPa, y con una presión de 3,5MPa de argón ultrapuro y a 750°C.

Las características técnicas del procedimiento recogidas en las reivindicaciones 1 a 15 relativas al procedimiento de pirolización, infiltración, eliminación del exceso de silicio, y reinfiltración con metales o aleaciones derivan del procedimiento divulgado en D01. De igual manera lo estarían los productos y los usos correspondientes de las reivindicaciones 19 y 20, lo que también está recogido en D01 al referir las particulares propiedades de los materiales resultantes y de diversas posibles aplicaciones. La etapa de secado recogida en el apartado (a) de la reivindicación 1 y en la reivindicación 2 es una etapa evidente a aplicar a un sustrato con anterioridad a una pirolisis que el experto en la técnica aplicaría en función de las condiciones de humedad y pretratamientos de la madera precursora utilizada. A título de ejemplo, D02 que refiere una pirolización de madera previa a una infiltración con Si, recoge un tratamiento de secado inicial que está dentro de los márgenes recogidos en la solicitud.

Sin embargo, no se ha encontrado en el estado de la técnica ninguna publicación que recoja el procedimiento de unión de las piezas de cerámicas porosas referido en las reivindicaciones 16 a 18.

En consecuencia las reivindicaciones 1 a 15, 19 y 20 de la solicitud carecen de novedad y actividad inventiva según los artículos 6 y 8 de la Ley de Patentes.

Asimismo se concluye que las reivindicaciones 16 a 18 de la solicitud son nuevas y tienen actividad inventiva según los artículos 6 y 8 de la Ley de Patentes.