

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 842**

51 Int. Cl.:

C04B 35/488

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2007 E 07820990 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2086908**

54 Título: **Material sinterizado que comprende circonia estabilizada, alúmina y laminillas de aluminatos de tierras raras, método de fabricación y usos**

30 Prioridad:

**05.10.2006 EP 06121793
05.10.2006 US 849467 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2013

73 Titular/es:

**OXIMA TEC GMBH MATERIAL TECHNOLOGIES
(100.0%)
Ostring 18
73269 Hochdorf, DE**

72 Inventor/es:

**BURGER, WOLFGANG;
LEONHARDT, WOLFGANG;
THIEL, NORBERT y
STEPHAN, MARC**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 430 842 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material sinterizado que comprende circonia estabilizada, alúmina y laminillas de aluminatos de tierras raras, método de fabricación y usos.

- 5 La presente invención se refiere a un material basado en una matriz de circonia parcialmente estabilizada, y a un proceso para la preparación y uso del material. El material de acuerdo con la invención puede emplearse, por ejemplo, como un material compacto sinterizado para diversos campos de aplicación.

Se conocen en la técnica materiales de circonia estabilizados tetragonalmente. Los mismos tienen usualmente una alta resistencia mecánica y una tenacidad relativamente alta a la rotura. Adicionalmente, dichos materiales son biocompatibles.

- 10 Como una desventaja de estos materiales, se ha encontrado su resistencia hidrotérmica relativamente baja. En una atmósfera húmeda, los materiales pierden solidez. Se han realizado ya varios intentos en la técnica anterior para mejorar su resistencia hidrotérmica. Así, una forma de resistencia hidrotérmica significativamente mejorada por la aleación de alúmina en concentraciones menores que 0,5% en peso y aplicación de temperaturas de sinterización de 1350°C superiores a la de la circonia estabilizada tetragonalmente preparada convencionalmente se ha publicado
15 en forma de una hoja de datos de producto (TOSOH ZIRCONIA POWDER "E" GRADES - nuevo polvo de circonia mejorado; impresa en abril de 2003 en Japón).

- En un trabajo anterior, se ha descrito el recubrimiento de los granos de circonia con óxido de itrio como estabilizador, y una cantidad de 0,1% en peso de alúmina estaba contenida ya en esta composición (W. Burger et al., Journal of Materials Science; Materials in Medicine 8 (1997) 113-118; C. Piconi et al., Biomaterias 19 (1998) 1489-1494). Se intentaba crear materiales mejorados.
20

- Adicionalmente, EP-A-0 466 836 se refiere al refuerzo de materiales cerámicos con laminillas. Este documento se refiere a un cuerpo cerámico constituido por 10 a 99% en volumen de una matriz de circonia que está estabilizada parcialmente y de 1 a 90% en volumen de laminillas de $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ con una relación de dimensiones de > 2 . Se especifica que la ratio molar de $\text{SrO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ es 0,01 ó 0,02 a 0,2 ó 0,3. En la composición estequiométrica, la ratio de $\text{SrO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:6 = 0,17$. Así pues, tanto alúmina como circonia pueden encontrarse en exceso.
25

- EP-A-0 542 815 se refiere a una pieza moldeada sinterizada constituida por un material matriz formado por un cristal mixto de alúmina/óxido de cromo e incrustado en la circonia. Como óxidos estabilizadores se emplean óxidos de cerio, praseodimio, terbio o itrio. Los óxidos estabilizadores se añaden en cantidades tales que más del 90% en volumen de la circonia se encuentra en la modificación tetragonal. La ratio molar entre la circonia que contiene los óxidos estabilizadores y el óxido de cromo es de 1000:1 a 20:1.
30

En particular, se describe un material que comprende una matriz cuya proporción es 60 a 98% en volumen y que consiste en 67,1% en volumen de un cristal mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y de 0,8 a 32,9% en volumen de laminillas hexagonales de $\text{SrAl}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ así como 2-40% en volumen de circonia estabilizada tetragonalmente.

- DE-A-198 50 366 se refiere a un material compacto sinterizado con un material matriz que contiene, además de un cristal mixto de alúmina/óxido de cromo, otro cristal mixto seleccionado de al menos un cristal mixto de acuerdo con las fórmulas generales expuestas en dicho lugar y contiene metales alcalinos, metales alcalinotérreos, cadmio, plomo o mercurio y metales de las tierras raras.
35

- M. Miura, H. Hongoh, T. Yogo, S. Hirano, Y. T. Fujii dan a conocer en "Formation of plate like lanthanum- β -aluminate cristal in Ce-TZP matrix" (J. Mat. Sci., 29 (1994), 262-268) además de un sistema material Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ la influencia del tamaño de grano de partículas de óxido de aluminio utilizadas sobre la formación de las laminillas cuando se utilizan polvos muy finos. Se encontró un tamaño relativamente independiente de las laminillas que tenían un tamaño de grano relativamente grueso en la matriz independiente de la temperatura de sinterización utilizada. La formación de laminillas se ha monitorizado más allá de 1500°C y la formación completa de laminillas comenzaba aproximadamente a 1600°C.
40

- K. Tsukuma y T. Takahata (Mat. Res. Soc. Syp. Porc., vol. 78 (1987), 123-135) dan a conocer una composición de material: ZrO_2 (2 por ciento molar ($\approx 3,6\%$ en peso) Y_2O_3), Al_2O_3 y La_2O_3 y describen entre otros lugares en la tabla 2 40% en peso de $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$. La formación ocurre a 1450°C; la preparación de las muestras se realiza con sinterización a 1500°C, seguido por un proceso de compresión isostática en caliente realizado también a 1500°C. La mixtura Y-TZP/ β - LaAl_2O_3 no es tan deformable como una mixtura Y-TZP/ Al_2O_3 y, basándose en este resultado, puede sugerirse que las plaquetas se encargan de la supresión de una deformación plástica (p.133). La deformación plástica y la tenacidad a la rotura están en relación directa. Para las personas expertas, estos resultados no sugieren relación alguna entre la formación de laminillas y el aumento de la tenacidad a la rotura.
45
50

- K. Tsukuma (J. Am. Ceram. Soc., 83 (200), 3219-3221) da a conocer el sistema Y-TZP: $\text{CeO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ en una composición de 60:9,05:30,95. Durante la sinterización en atmósfera oxidante no tiene lugar formación de laminillas. Durante la sinterización en atmósfera reductora puede monitorizarse una formación de nuevas laminillas a una temperatura de 1400°C. A una temperatura de 1500°C en atmósfera reductora, puede monitorizarse la formación de
55

laminillas. En la caracterización mecánica, el material que contiene laminillas no difiere sustancialmente del material Y-TZP/ Al_2O_3 , por lo que el autor concluye: "La resistencia a la flexión a temperatura elevada de la composición de α - Al_2O_3 convertida era casi la misma que la de la composición β - Ce_2O_3 11 Al_2O_3 ". Asimismo, estos experimentos enseñan a las personas expertas que no existe relación alguna entre la tenacidad creciente a la rotura y el material cerámico reforzado con laminillas. Adicionalmente, no se utiliza cantidad alguna de óxido de lantano.

La tenacidad a la rotura de los materiales Y-TZP es todavía demasiado baja hoy en día para muchas aplicaciones.

El objeto de la invención es proporcionar un material que tiene una resistencia hidrotérmica mejorada, alta solidez y tenacidad a la rotura. Este objeto se consigue por el material correspondiente a la invención.

El material según la invención se define en la reivindicación 1.

- 10 Un material que comprende una composición de 3 por ciento molar de itria y 15 por ciento molar de ceria no está abarcado por la presente invención debido a las condiciones.

El símbolo RE significa uno o más representantes de los metales de las tierras raras.

Los tamaños de partícula se miden por medio del método de sedimentación o la flexión-granulometría LÁSER.

- 15 En una realización de la invención, el material comprende una fracción en volumen de las laminillas hexagonales de 10 a 75% en volumen.

El material de acuerdo con la invención exhibe una alta estabilidad hidrotérmica.

Las laminillas hexagonales del material de acuerdo con la invención contienen óxido de lantano.

- 20 En su composición química, el material de acuerdo con la invención está basado en una matriz de circonia estabilizada tetragonalmente. En esta matriz están incorporadas partículas de alúmina globulares distribuidas homogéneamente. Partes de estas partículas reaccionan con el óxido de tierra rara formador de las laminillas durante el proceso de sinterización para formar laminillas hexagonales de fórmula general $\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$. La relación de dimensiones de estas laminillas hexagonales es al menos 2. La abundancia de las laminillas con relación a la alúmina globular en la matriz de circonia está controlada por la cantidad de aleación de alúmina y óxido de tierra rara.

- 25 El material de acuerdo con la invención puede prepararse por un proceso que comprende los pasos siguientes:

- trituración de la mixtura de polvo en suspensión acuosa;
- adición de un aglomerante;
- eliminación de las partículas de grano grueso;
- pulverización;
- 30 - prensado;
- sinterización.

- 35 Una forma preferida del proceso de sinterización es la post-compactación isostática en caliente. Cuando se aplica este proceso, el material compacto se presinteriza al principio hasta una densidad a la cual se alcanza una estructura de poros cerrados. El material compacto así presinterizado se somete subsiguientemente a un segundo tratamiento térmico, actuando una presión isostática de 1 a 150 MPa sobre el componente durante dicho tratamiento térmico. Este paso de proceso va seguido por un tratamiento térmico ulterior a presión normal a fin de liberar cualquier tensión residual.

- 40 Alternativamente al prensado, el material puede mezclarse también con adyuvantes orgánicos a fin de hacerlo capaz de fluir a temperaturas superiores. Esta composición capaz de fluir se procesa según el método de moldeado por inyección.

El material de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para preparar piezas compactas cerámicas que pueden emplearse en muchos campos técnicos.

- 45 Las piezas compactas sinterizadas de acuerdo con la invención se caracterizan por una alta resistencia mecánica de ≥ 800 MPa como se mide de acuerdo con DIN EN ISO 6872, una elevada tenacidad a la rotura de ≥ 6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ como se mide de acuerdo con DIN CEN/TS 14425-5, un módulo de elasticidad de ≤ 250 GPa como se mide de acuerdo con DIN EN 843 Parte 2, y una dureza Vickers $\text{HV}_{0.5} \leq 1500$ como se mide de acuerdo con DIN 50113.

La invención se refiere también a un proceso para preparación de un material compacto cerámico de acuerdo con la reivindicación 4.

- 50 Debido a su bajo módulo de elasticidad y su tenacidad mejorada a la rotura, el material compacto de acuerdo con la invención se puede emplear en el campo médico como material de alta solidez y tenacidad para puentes en el campo de la ortodoncia, como implante dental, y como implante de cadera, rodilla, hombro, tobillo y dedos.

En ingeniería, en el campo mecánico, el material compacto de acuerdo con la invención puede emplearse, en particular, como componente de desgaste con propiedades de sellado y tolerancia elevada al deterioro debido a su alta resistencia mecánica y su bajo módulo de elasticidad para materiales cerámicos.

La invención se ilustra adicionalmente por los ejemplos que siguen.

5 Ejemplos 1-12

Las mixturas de material resumidas en la Tabla 1 se dispersaron primeramente en agua, y la suspensión obtenida se desaglomeró y homogeneizó subsiguientemente en una operación de trituración mixta. Después de haberse separado de las bolas de molienda, la suspensión triturada se mezcló con un aglomerante temporal. Subsiguientemente, se prepararon gránulos listos para el prensado por aplicación de tecnología de secado por pulverización. A partir de estos gránulos listos para prensado, se prensaron especímenes y se sinterizaron sin presión.

Tabla 1

	Ej. 1*	Ej. 2*	Ej. 3*	Ej. 4*	Ej. 5*	Ej. 6*	Ej. 7
ZrO ₂ [% en peso]	59,2	82,0	80,0	74,0	86,8	84,5	85,7
Y ₂ O ₃ [% en peso]	1,0	3,0	1,7	3,0	4,0	1,9	4,3
CeO ₂ [% en peso]	11,1	5,0	8,3	3,0	4,2	8,6	0,0
Al ₂ O ₃ [% en peso]	25,0	8,5	8,3	18,6	4,5	4,5	8,3
La ₂ O ₃ [% en peso]	3,7	1,5	1,7	1,4	0,5	0,5	1,7
	Ej. 8*	Ej. 9*	Ej. 10*	Ej. 11*	Ej. 12*		
ZrO ₂ [% p]	67	73,9	65,9	74,8	67,3		
Y ₂ O ₃ [% p]	2	3,5	0,9	0,9	2,2		
CeO ₂ [% p]	6	2,7	8,1	14,4	1,1		
Al ₂ O ₃ [% p]	20	18,6	19,9	8,1	25,6		
La ₂ O ₃ [% p]	5	1,3	5,2	1,8	3,8		
* significa ejemplos de referencia							

Además de la compactación sin presión, la composición del ejemplo 7 se sometió también a post-compactación isostática en caliente. La Tabla 2 siguiente muestra el efecto de este proceso sobre las propiedades en comparación con una variante de sinterización sin presión:

Tabla 2

Ejemplo 7	Sinterizado		Sometido a post-compactación isostática en caliente	
	σ_{3B} [MPa]	k_{IC} [MPa $\sqrt{m}$]	σ_{3B} [MPa]	k_{IC} [MPa $\sqrt{m}$]
	1080	6,3	1440	7,7
	1071	7,1		
	1104			
	1146	8,5	1499	
	1172			
	1109	7,1	1449	
	1020			
	1101	7,2		
	1131			

Fig. 1 muestra tres micrografías de estructuras que pueden obtenerse a partir de las composiciones del ejemplo 7 en diversas condiciones, temperatura de sinterización a 1420°C durante 3 horas, a 1480°C durante 5 horas y a 1550°C durante 8 horas.

- 5 Fig. 2 muestra tres micrografías de estructuras que pueden obtenerse a partir de las composiciones del ejemplo 6 en diversas condiciones, temperatura de sinterización a 1420°C durante 3 horas, a 1480°C durante 5 horas y a 1550°C durante 8 horas.

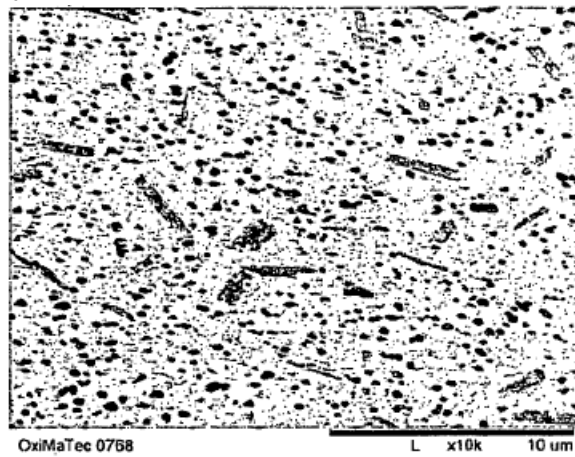
- 10 Fig. 3 muestra tres micrografías de estructuras que pueden obtenerse a partir de composiciones del ejemplo 8 en diversas condiciones, temperatura de sinterización a 1420°C durante 3 horas, a 1480°C durante 5 horas y a 1550°C durante 8 horas.

REIVINDICACIONES

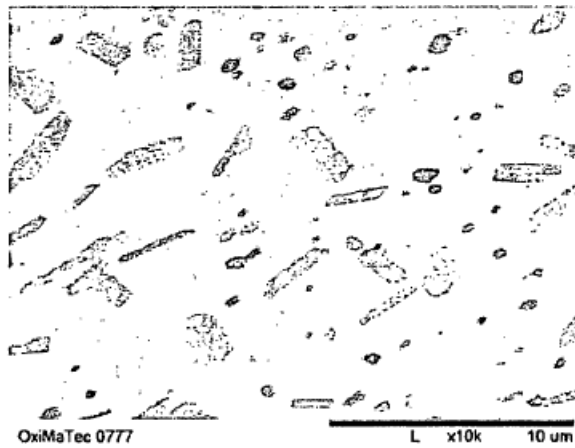
1. Un material sinterizado que comprende:
de 98 a 50% en volumen de circonia como matriz, que está estabilizada con
i) cualquier cantidad de 2 a 3 por ciento molar de itria;
5 ii) o de 10 a 15 por ciento molar de ceria;
iii) o una mezcla de ceria e itria en el intervalo de cantidades dado en i) y ii) en donde no se sobrepasan una
estabilización máxima de 3 por ciento molar relativo a itria pura y 15 por ciento molar relativo a ceria pura
respectivamente, no estando abarcados 3 por ciento molar de itria y 15 por ciento molar de ceria, y en donde
10 el término porcentaje molar se refiere a la matriz de circonia y en donde la matriz de circonia puede obtenerse
a partir de
a) un polvo de partículas de circonia que tienen un tamaño medio de partícula de $\leq 0,35 \mu\text{m}$,
b) las partículas están recubiertas con los óxidos estabilizadores itria y/o ceria para estabilización de la
circonia,
15 c) se realiza una estabilización de la fase tetragonal por una reacción de difusión por el proceso de
sinterización,
y
de 2 a 50% en volumen de alúmina, de la cual 5 a 90% en volumen se encuentra en forma de laminillas hexagonales
de fórmula general $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ que se forman por sinterización a temperaturas inferiores a 1500°C .
2. El material de acuerdo con la reivindicación 1,
20 en donde la fracción en volumen de las laminillas hexagonales es de 10 a 75% en volumen.
3. El material de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la relación de dimensiones
de dichas laminillas hexagonales es al menos 2.
4. Un proceso en el cual se prepara un material sinterizado de acuerdo con al menos una de las
reivindicaciones 1 a 3 a partir de 98-50% en volumen de circonia que está estabilizada con
25 i) cualquier cantidad de 2 a 3 por ciento molar de itria,
ii) o de 10 a 15 por ciento molar de ceria;
iii) o una mezcla de ceria e itria en el intervalo de cantidades dado en i) y ii) en donde no se sobrepasan una
estabilización máxima de 3 por ciento molar relativo a itria pura y 15 por ciento molar relativo a ceria pura
respectivamente, no estando abarcados 3 por ciento molar de itria y 15 por ciento molar de ceria, y en donde
30 el término porcentaje molar se refiere a la matriz de circonia y en donde la matriz de circonia se obtiene a
partir de
a) un polvo de partículas de circonia que tienen un tamaño medio de partícula de $\leq 0,35 \mu\text{m}$,
b) las partículas están recubiertas con los óxidos estabilizadores itria y/o ceria para estabilización de la
circonia,
35 c) se realiza una estabilización de la fase tetragonal por una reacción de difusión por el proceso de
sinterización,
y de 2 a 50% en volumen de alúmina de la cual 5 a 90% en volumen se encuentra en la forma de laminillas
hexagonales de fórmula general $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ que se forman por sinterización a temperaturas inferiores a 1500°C ,
40 en donde se tritura una mezcla de polvos en suspensión acuosa, se mezcla con un aglomerante, se seca por
pulverización, se prensa y se sinteriza.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4,
en donde una presinterización hasta poros cerrados va seguida por un proceso de post-compactación isostática en
caliente.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4 y/o 5,
45 en donde la mezcla de polvos secada por pulverización se somete a plastificación, se inyecta en un molde, se libera
de aglomerante, se sinteriza o se presinteriza y se somete a post-compactación isostática en caliente.
7. Un material sinterizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,
teniendo el material sinterizado una resistencia mecánica de $\geq 800 \text{ MPa}$ como se mide de acuerdo con DIN EN ISO
6872 y/o teniendo una tenacidad a la rotura de $\geq 6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ como se mide de acuerdo con D
50 IN CEN/TS 14425-5 y/o teniendo un módulo de elasticidad de $\leq 250 \text{ GPA}$ como se mide de acuerdo con DIN EN
843, parte 2.
8. El material compacto de acuerdo con la reivindicación 7, que tiene una dureza Vickers $\text{HV}_{0,5}$ de ≤ 1500 .
9. El material compacto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8 para uso en medicina.
10. El material compacto de acuerdo con la reivindicación 9 para uso en el cuidado protésico dental, como
55 implante dental, como implante de cadera, rodilla, hombro, tobillo y dedo.

11. El material compacto de acuerdo con la reivindicación 9 para uso como un instrumento para insertar tornillos de implante en el campo dental, taladro, escalpelo, instrumento de perforación y cúter.
 12. Uso del material compacto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8 en ingeniería.
 13. El uso de acuerdo con la reivindicación 12 en los campos mecánicos de la hidráulica y la neumática, como componente de desgaste con propiedades de sellado, como placa de impresión, como componente de aislamiento térmico, como filo técnico y como deslizador de apareamiento no lubricado en tecnología de microprecisión.
- 5

Ejemplo 7: sinterizado a 1420°C/3h – microestructura:



Ejemplo 7: sinterizado a 1480°C/5h – microestructura:



Ejemplo 7: sinterizado a 1550°C/8h – microestructura:

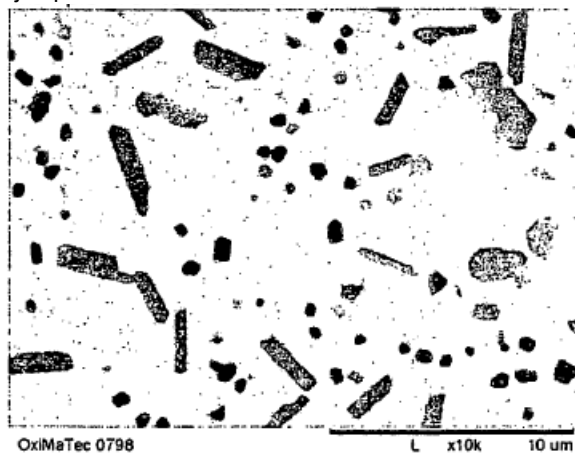
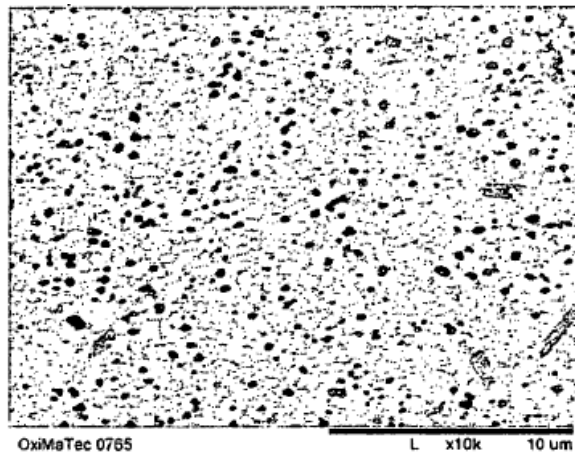
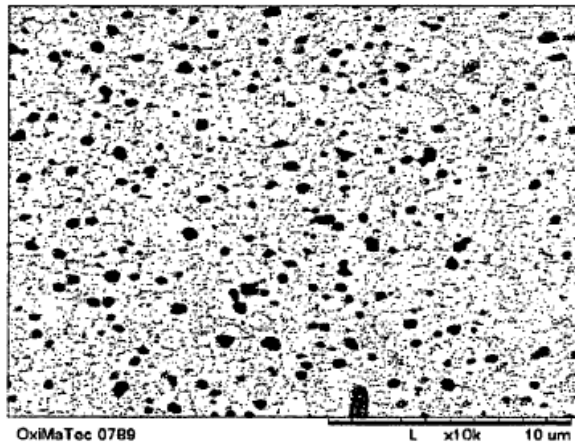


Fig. 1

Ejemplo 6: sinterizado a 1420°C/3h – microestructura:



Ejemplo 6: sinterizado a 1480°C/5h – microestructura:



Ejemplo 6: sinterizado a 1550°C/8h – microestructura:

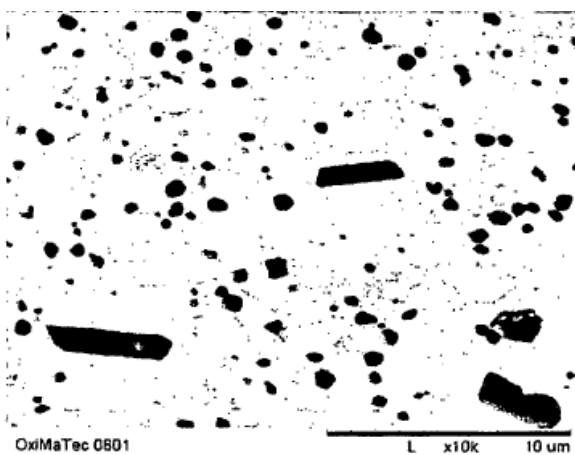
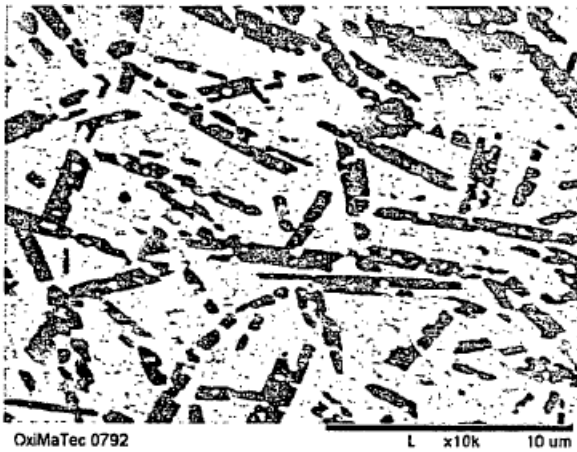


Fig. 2

Ejemplo 8: sinterizado a 1420°C/3h – microestructura:



Ejemplo 8: sinterizado a 1480°C/5h – microestructura:



Ejemplo 8: sinterizado a 1550°C/8h – microestructura:

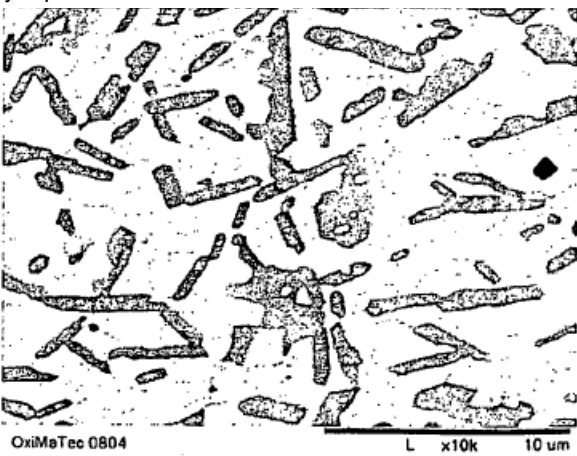


Fig. 3