

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 304 207**

21 Número de solicitud: 200602817

51 Int. Cl.:

**C04B 35/565** (2006.01)

**C04B 35/573** (2006.01)

**C04B 38/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **07.11.2006**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2008**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**16.09.2008**

71 Solicitante/s: **Universidad de Vigo  
Campus Universitario As Lagoas-Marcosende  
36310 Vigo, Pontevedra, ES  
Universidad de Sevilla**

72 Inventor/es: **González Fernández, Pío Manuel;  
Serra Rodríguez, Julia;  
López Álvarez, Miriam;  
Pérez Borrajo, Jacinto;  
León Fong, Betty;  
Solla Agra, Eugenio Luis;  
Chiussi, Stefano;  
Sánchez Fernández, José María;  
Rial Costa, Lourdes;  
Martínez Fernández, Julián;  
Ramírez de Arellano López, Antonio y  
Varela Fera, Francisco M.**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Obtención de cerámicas biomórficas de SiC a partir de recursos marinos.**

57 Resumen:

Obtención de cerámicas biomórficas de SiC a partir de recursos marinos.

Esta invención aborda la obtención de materiales cerámicos biomórficos de carburo de silicio (SiC) a partir de precursores de origen marino, como algas, plantas o esponjas. Con ello se logran obtener materiales porosos con un amplio rango de microestructuras que ofrece el medio marino ya que cuenta con una gran biodiversidad, hasta ahora inexplorada en este campo de aplicación.

El método de fabricación consta de las siguientes etapas:

- a) selección y secado del precursor marino
- b) pirólisis controlada en atmósfera inerte
- c) moldeado de la preforma carbonosa
- d) infiltración con silicio en vacío
- e) obtención de cerámicas de SiC.

ES 2 304 207 A1

## DESCRIPCIÓN

Obtención de cerámicas biomórficas de SiC a partir de recursos marinos.

### 5 Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es la obtención de materiales cerámicos biomórficos utilizando precursores de origen marino como algas, plantas, esponjas... Con ello se pretende obtener el amplio rango de microestructuras que ofrece el medio marino ya que cuenta con una gran diversidad hasta ahora inexplorada en este campo de aplicación.

Las plantas y algas marinas por las condiciones propias de su hábitat, desarrollan adaptaciones evolutivas que les permiten superar situaciones extremas tales como la alta salinidad, el oleaje ó el ciclo de mareas. Como resultado es fácil esperar obtener ventajas de estas adaptaciones, que nos hacen pensar en materiales flexibles, porosos y resistentes.

A continuación se destacan las principales ventajas que supone la fabricación de SiC biomórfico a partir de recursos marinos:

- a) Suponen un amplio rango de microestructuras y propiedades para aplicaciones específicas como resultado de la gran diversidad del medio marino.
- b) Obtención de un material innovador con las propiedades de flexibilidad, porosidad y resistencia de sus precursores marinos.
- c) Recursos naturales y renovables.
- d) Procedimiento de fabricación de bajo coste (comparado con otras técnicas), [6]:
  - La temperatura de procesado es inferior a otras técnicas.
  - Se necesitan únicamente el precursor, en este caso de origen marino, y silicio, ambos de bajo coste.
  - No son necesarios aditivos.
  - No es necesario partir de polvo de SiC de alta pureza.
- e) Mayor velocidad de síntesis por utilizar precursores con porosidad abierta.
- f) Se pueden fabricar piezas con forma compleja ya que el modelado de la muestra se realiza en una fase del procedimiento de fabricación que lo hace sencillo.
- g) Se trata de una obtención de forma natural de una estructura similar a la de los materiales de fibra continua.

### Antecedentes de la invención

El material cerámico biomórfico SiC sintetizado actualmente se obtiene a partir de precursores terrestres como Sapelly, Eucalipto, Haya., [2]. Cada una de las diferentes maderas utilizadas posee unas características de microestructura y densidad que tras ser sometidas a las distintas fases del procedimiento para la fabricación permiten obtener una gran variedad de materiales, seleccionándose así una madera en lugar de otra en función de la aplicación final.

Actualmente el campo de las cerámicas biomórficas SiC se encuentra en una fase de expansión importante y una de las razones de la gran potencialidad que presentan se debe a que tradicionalmente se ha pretendido obtener cerámicas que mimetizasen la estructura natural, pero utilizando materiales inertes y “fabricando” en ellos esa microestructura. Con la utilización de maderas se evita ese costoso proceso porque se trata de precursores vegetales naturales que a lo largo del proceso evolutivo han desarrollado la microestructura deseada.

El desarrollo de un buen número de aplicaciones a nivel industrial supone la culminación exitosa de todo el proceso. Algunas de las aplicaciones de materiales cerámicos biomórficos SiC son las siguientes [3, 5]:

- Receptores de radiación solar en las centrales solares
- Pastillas de frenos por su resistencia a la fricción
- Filtro a alta temperatura para coladas en industria del metal (acero)
- Cerámica porosa de bajo peso para sistemas aeroespaciales
- Reforzante estructural en hormigones

## ES 2 304 207 A1

- Aislamiento acústico y térmico
- Fabricación de prótesis e implantes o andamiajes para ingeniería de tejidos.

5 El procedimiento de fabricación de cerámicas biomórficas SiC, [3], desarrollado y patentado por la Universidad de Sevilla [2], consta de las siguientes fases:

### *1ª fase-Selección y secado de la madera*

10 La madera proporciona una estructura fibrosa muy perfeccionada como resultado del proceso evolutivo. Ofrece una microestructura diversa según el precursor vegetal seleccionado, con lo que se pueden obtener una gran gama de materiales con determinadas propiedades para aplicaciones específicas. Una vez seleccionada, (Sapelly, Haya, Eucalipto, Pino, Bambú...), el secado se realiza en una estufa durante un día a 70°C en el caso de maderas preparadas para su uso industrial. Para madera recién cortada el secado se prolonga durante 3 días y se le da previamente un baño en alcohol.

### *2ª fase-Pirólisis de la madera*

20 El proceso de pirólisis comienza con la caracterización de la madera según origen y especie, midiendo su peso y dimensiones. A continuación se introduce la muestra de madera dentro del horno tubular de alúmina de alta temperatura cerrando herméticamente las bridas.

25 El proceso ocurre en ausencia de oxígeno para evitar que reaccione con el carbón que queremos maximizar, por ello se introduce un caudal de argón a través del tubo de aproximadamente 50 litros/hora, y se eleva la temperatura a un ritmo de 0.1 a 5°C/min hasta llegar a 1000°C. Este ascenso gradual de temperatura consigue evitar las grietas en el carbón ya que da tiempo a evacuar los vapores originados en el proceso de evaporación de volátiles. Una vez alcanzada esta temperatura el horno permanece una hora más en estacionamiento y luego se enfría a una velocidad de 10°C/min hasta la temperatura ambiente.

30 Como resultado se obtiene una pieza de carbono (preforma porosa de carbón) con una microestructura semejante a la de la madera precursora.

### *3ª fase-Moldear la preforma de Carbono*

35 Se trata de moldear la estructura dándole las dimensiones precisas para una determinada aplicación. El moldeado se realiza en esta fase porque tras la infiltración la dureza del material final complicaría el proceso y además se ha comprobado que tras la última fase no se producen cambios significativos en el volumen de la muestra.

### *4ª fase-Infiltración con Silicio fundido*

40 Una vez que la preforma de carbón tiene la forma final deseada se limpia con agua corriente para asegurarse de que los poros del carbón no queden obstruidos por el desecho del mecanizado. Se seca la preforma en una estufa a 70°C, se mide y se pesa.

45 Aunque las dimensiones apenas variarán tras esta fase, la medida del peso es importante para poder realizar el cálculo estequiométrico de la cantidad de silicio necesario para la infiltración de cada una de las preformas obtenidas. La cantidad de silicio realmente añadida suele ser entre un 20 y un 50% superior a la cantidad estequiométrica, siendo mayor la cantidad cuanto más porosa sea la preforma.

50 El silicio y la preforma se colocan en un crisol no reactivo (de alúmina) recubierto con pintura de nitruro de boro. El silicio se coloca en zonas que faciliten su infiltración en la preforma de carbón ayudado por la capilaridad a través de los poros.

55 A continuación el crisol con los reactivos se coloca en el interior del horno tubular de alta temperatura de vacío y en el centro de la zona caliente. Se cierra el tubo herméticamente y se hace vacío.

60 El horno se calienta por encima de la temperatura de fusión del silicio (1410°C), de forma que el silicio fundido sea lo suficientemente fluido como para penetrar en la preforma por efecto de la capilaridad. A esta temperatura se llega con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, un tiempo de permanencia en la temperatura entre 5 y 60 min y una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. Así se garantiza un efecto mínimo de choque térmico.

La cerámica avanzada obtenida posee una microestructura semejante a la de la madera original, y además se caracteriza por las siguientes propiedades, [3,4]:

- 65
- Baja densidad
  - Alta dureza

## ES 2 304 207 A1

- Buena resistencia a la oxidación y corrosión
- Alta conductividad térmica
- 5 - Buena resistencia al shock térmico
- Bajo coeficiente de expansión térmico
- Alto rendimiento termo-mecánico.
- 10 - Alta estabilidad química
- Resistencia a la propagación de fisuras
- 15 - Material biocompatible (patente P200203052).

Además de estas propiedades ventajosas características del material, a nivel industrial interesa siempre que el proceso de fabricación sea sencillo y de bajo coste. La fabricación de SiC mediante pirólisis e infiltración de silicio en madera cumple esos requisitos que se explican a continuación junto con otras ventajas del proceso, [1]:

- Bajo coste de fabricación ya que las temperaturas de procesado son inferiores y no es necesario partir de polvo de SiC de alta pureza.
- No es necesario el uso de aditivos.
- 25 - Aumento significativo de las velocidades de síntesis al usar una estructura con porosidad abierta.
- Gran diversidad de microestructuras y propiedades en función de la madera precursora.
- 30 - Obtención de forma natural de una estructura similar a la de los materiales de fibra continua, en contraposición con otros procesados mucho más costosos.
- Posibilidad de fabricar piezas con formas complejas, ya que sólo requerirá el modelado de la madera carbonizada.

### Referencias

1- F. M. **Varela Feria**, A. R. de **Arellano López**, J. **Martínez Fernández**, “Fabricación y propiedades del carburo de silicio biomórfico: maderas cerámicas”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 41, Núm. 4, Julio-Agosto 2002.

2- J. **Martínez Fernández**, A. R. de **Arellano López**, F. M. **Varela Feria** y M. **Singh**, “Procedimiento para la fabricación de carburo de silicio a partir de precursores vegetales” patente P200102278.

3- F. M. **Varela Feria**, “Fabricación, caracterización microestructural y propiedades mecánicas del Carburo de Silicio Biomórfico”, Tesis Dpto Física de la Materia Condensada, Univ. De Sevilla, 2004.

4- M. **Singh**, J. **Martínez-Fernández**, A. R. de **Arellano-López**, “Environmentally conscious ceramics (ecoceramics) from natural wood precursors”, *Current Opinión in Solid State & Materials Science* 7 (2003) 247-254. *Elsevier*.

5- A. R. de **Arellano. López**, J. **Martínez-Fernández**, P. **González**, C. **Domínguez**, V. **Fernández-Quero**, M. **Singh**, “Biomorphic SiC: A New Engineering Ceramic Material”, *Internacional Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol.1, No.1, 2004

6- F. M. **Varela**, A. R. de **Arellano López**, J. **Martínez Fernandez**, “Fabricación y propiedades del carburo de silicio biomórfico: maderas cerámicas”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 41 (4) Julio-Agosto 2002.

### Explicación de la invención

La elaboración de material cerámico biomórfico a partir de Recursos Marinos permite explorar nuevas vías de obtención de materiales cerámicos con microestructura diversa. Esta obtención se realiza siguiendo el procedimiento para la fabricación de carburo de silicio a partir de precursores vegetales patentado por la Universidad de Sevilla.

A continuación se detalla la fabricación de cerámicas biomórficas SiC utilizando como precursores algas y plantas marinas. El procedimiento de fabricación comprende las siguientes fases:

## ES 2 304 207 A1

### 1ª fase- Selección y secado de plantas y algas

Se han determinado las características microestructurales que favorecen la infiltración (interconexión entre cavidades y canales continuos) y otras que lo impiden (poros cerrados y canales demasiado pequeños), [1]. Para la selección se establecen dos criterios básicos: poros delimitados por paredes consistentes que soporten la estructura hasta el final del proceso, e interconectividad de esos poros para obtener tras la infiltración un material uniforme y compacto.

Para la selección de algas se prefieren las macroalgas frente a algas unicelulares o coloniales ya que se trata de materiales más consistentes con una microestructura más desarrollada y mayor porcentaje de constituyentes tales como celulosa en su composición.

Dentro de las macroalgas se prefieren las de la división Ochrophyta y dentro de ésta la Clase Phaeophyceae que son las algas pardas, su elección se debe a su gran tamaño y a que son las más desarrolladas y complejas, ya que constan entre otros sistemas de un sistema vascular que aunque primitivo es una garantía de porosidad e interconectividad de su microestructura.

Se ha comprobado que los precursores pertenecientes a la clase Phaeophyceae conducen a la obtención de SiC con características óptimas, siendo las especies seleccionadas:

*Cystoseira baccata* (Gmelin) Silva

*Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt

*Laminaria ochroleuca* Bachelot de la Pylaie

*Undaria pinnatifida* (Harvey) Suringar

*Saccorhiza polyschides* (Lightfoot) Batters

Otro grupo de precursores se basa en la utilización de plantas, cuya selección nos lleva a Angiospermas monocotiledóneas. Por ser plantas que poseen un sistema vascular verdadero por lo que la porosidad e interconectividad están garantizados, la elección de monocotiledóneas se basa en que en ellas los haces vasculares se encuentran dispersos por toda la sección del tallo, y no concentrados únicamente en la sección central como ocurre en dicotiledóneas. Así se obtiene una infiltración homogénea de Silicio fundido. Las especies finalmente seleccionadas son el *Juncus maritimus* L. y *Zostera marina* L.

Una vez seleccionadas se procede a su recogida y secado. Para el secado tanto de plantas como algas, las muestras se trocean y se colocan, tras lavarlas con agua corriente, sobre papel secante, se etiquetan y se disponen para su secado utilizando un calefactor.

### 2ª fase-Pirólisis de plantas y algas

Antes de iniciar la pirólisis se fotografían las muestras y se determinan volumen y peso de cada una de ellas para establecer variaciones en sus dimensiones tras la pirólisis.

A continuación varias muestras se introducen dentro del tubo de alúmina y las bridas se cierran herméticamente. Se estima necesario se hace pasar a través del tubo un caudal de Argón y se eleva la temperatura a un ritmo de entre 0.1 y 5°C/min hasta llegar a los 800°C-1000°C para evitar grietas en el carbón ya que da tiempo a evacuar los vapores originados en el proceso de evaporación de volátiles. Una vez alcanzada esta temperatura el horno permanece una hora más en estacionamiento y luego se enfría a una velocidad inicial de entre 10-20°C/min hasta la temperatura ambiente. Finalmente se pesan y se miden las piezas de carbón resultantes, preformas de carbón, que tendrán una microestructura semejante a la planta o alga precursora.

La finalidad de este proceso es eliminar todos aquellos compuestos que no forman la estructura interna para quedarnos únicamente con el carbono insoluble (celulosa y lignina) que es el que forma las membranas de los poros y dan consistencia a la muestra

### 3ª fase-Moldear la preforma de Carbono

Esta fase se aplica según aplicaciones concretas.

### 4ª fase-Infiltración con Silicio fundido

Una vez que se ha moldeado la preforma de carbón con las dimensiones finales deseadas se limpia con agua corriente para asegurarse de que los poros del carbón no queden obstruidos por los desechos del mecanizado. Se seca la preforma en una estufa a 70°C y se mide y pesa. Las dimensiones no varían significativamente tras este proceso, pero el peso se utiliza para el cálculo estequiométrico que determinará la cantidad de silicio necesario para la muestra. La

## ES 2 304 207 A1

cantidad de silicio realmente añadida es entre 10-50% superior a la cantidad estequiométrica, mayor cantidad cuanto más porosa sea la preforma.

5 El silicio y la preforma se colocan en un crisol no reactivo como alúmina recubierta con pintura de nitruro de boro. El silicio se coloca en zonas que faciliten su infiltración en la preforma de carbón ayudado por la capilaridad a través de los poros. El crisol con los reactivos se coloca en el interior del horno de infiltración en el centro de la zona caliente. Se cierra el tubo herméticamente y se hace vacío mediante una bomba rotatoria con un enjuague intermedio de argón.

10 El horno se calienta por encima de la temperatura de fusión del silicio(1410°C), de forma que el silicio fundido sea lo suficientemente fluido como para penetrar en la preforma de carbón por efecto de la capilaridad, en este caso la temperatura alcanzada 1550°C. A esta temperatura se llega con una velocidad de calentamiento de 2-10°C/min, un tiempo de permanencia en la temperatura de entre 5 y 60 minutos y una velocidad de enfriamiento de 10-20°C/min. Así se garantiza un efecto mínimo de choque térmico.

15 A continuación se extrae la cerámica del horno, que posee una microestructura semejante a la de la especie de planta o alga precursora.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la fabricación de cerámicas biomórficas de SiC a partir de recursos marinos (algas y plantas), **caracterizado** porque en el mismo se establecen las siguientes fases operativas:

a) Secado de los precursores marinos

b) Proceso de pirólisis

10 c) Proceso de infiltración.

15 2. Procedimiento para la fabricación de cerámicas biomórficas de SiC a partir de recursos marinos (algas y plantas), según reivindicación 1ª, **caracterizado** porque la fase de secado se lleva a cabo sobre papel secante, durante un periodo de 72 horas, en estufa de secado con flujo de aire caliente y a una temperatura de 80°C.

20 3. Procedimiento para la fabricación de cerámicas biomórficas de SiC a partir de recursos marinos (algas y plantas), según reivindicación 1ª y 2ª, **caracterizado** porque la fase de pirólisis consta de una etapa de calentamiento con velocidad comprendida entre 0.1 y 5°C/min hasta alcanzar temperaturas en el rango 800-1000°C, dependiendo del precursor utilizado, donde se estabiliza durante 1 hora y, posteriormente, se somete a una etapa de enfriamiento a una velocidad de 10-20°C/min, hasta alcanzar la temperatura ambiente.

25 4. Procedimiento para la fabricación de cerámicas biomórficas de SiC a partir de recursos marinos (algas y plantas), según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la fase de pirólisis se realiza en atmósfera inerte en flujo, con un caudal de gas inerte de 100 ml/min.

30 5. Procedimiento para la fabricación de cerámicas biomórficas de SiC a partir de recursos marinos (algas y plantas), según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la fase de infiltración se realiza con silicio de alta pureza en la preforma de carbón obtenida tras practicar las fases de secado y pirólisis.

35 6. Procedimiento para la fabricación de cerámicas biomórficas de SiC a partir de recursos marinos (algas y plantas), según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la fase de infiltración con silicio se efectúa por capilaridad en un horno tubular, situando en un crisol no reactivo la preforma de carbón y una cantidad de silicio de alta pureza en exceso (10-50% superior a la cantidad estequiométrica), y aplicando una rampa de calentamiento de 2-10°C/min, hasta alcanzar 1550°C, un tiempo de permanencia a esa temperatura máxima de entre 5 y 60 minutos, según el precursor, y una velocidad de enfriamiento de entre 10-20°C/min, hasta alcanzar la temperatura ambiente.

40 7. Procedimiento para la fabricación de cerámicas biomórficas de SiC a partir de recursos marinos (algas y plantas), según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el silicio puro residual o en exceso tras el proceso de infiltración se elimina colocando la pieza infiltrada en contacto con una preforma de carbón, tratando el conjunto en vacío, a una temperatura de 1550°C y un tiempo de permanencia de 60 minutos.

45 8. Cerámica biomórfica de SiC obtenida a partir de recursos marinos (algas y plantas) con el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 7.



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 304 207

② Nº de solicitud: 200602817

③ Fecha de presentación de la solicitud: 07.11.2006

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2187371 A1 (UNIV SEVILLA) 01.06.2003, columna 2, líneas 51-62; columna 3, línea 35-38; columna 3, línea 60 - columna 6, línea 7.	1-8
X	US 6051096 A (NAGLE et al.) 18.04.2000, columna 8, líneas 12-59; columna 18, línea 3 - columna 19, línea 35; columna 40, líneas 18-40; columna 41, línea 30 - columna 42, línea 3.	1-8
X	GREIL P., et al. Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure. Journal of the European Ceramic Society, 1998, Vol. 18, páginas 1961-1973. Ver introducción y procedimiento experimental.	1-8
X	LÓPEZ-ÁLVAREZ M. et al. Selección de precursores marinos para la obtención de BIOSIC. Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos en el Nuevo Milenio. Libro de resúmenes de los trabajos presentados en el XLVI Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 25-27 Octubre 2006, Vall d'Alba, página 87. [Recuperado el 14.08.2008]. Recuperado de Internet: <a href="http://www.secv.es/xlvi_valldalba2006/programa.pdf">http://www.secv.es/xlvi_valldalba2006/programa.pdf</a>	1-8
X	CHAKRABARTI, O.P. et al. Biomimetic synthesis of cellular SiC based ceramics from plant precursor. Bulletin of Materials Science, 2004, Vol. 27, páginas 467-470. Ver experimental.	1-8

#### 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

14.08.2008

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/2



CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C04B 35/565** (2006.01)

**C04B 35/573** (2006.01)

**C04B 38/00** (2006.01)