

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/198716 A1

(43) Fecha de publicación internacional
15 de diciembre de 2016 (15.12.2016) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B82B 1/00 (2006.01) **B82Y 30/00** (2011.01)
C03C 4/00 (2006.01) **C01B 31/04** (2006.01)
C04B 35/505 (2006.01)

MIRANZO LÓPEZ, Pilar; Instituto De Ceramica Y Vidrio (ICV), C/ Kelsen, 5, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2016/070434

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Dario, 4, 28010 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:
9 de junio de 2016 (09.06.2016)

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 201530803 9 de junio de 2015 (09.06.2015) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES). **AERNOVA ENGINEERING DIVISION, S.A.** [ES/ES]; C/ Leonardo Da Vinci, 13, Parque Tecnológico de Álava, 01510 Miñano Mayor (Álava) (ES).

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores: **GARCÍA GRANADOS, Eugenio Santiago**; Instituto De Ceramica Y Vidrio (ICV), C/ Kelsen, 5, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid (ES). **NISTAL GONZÁLEZ, Andrés**; Instituto De Ceramica Y Vidrio (ICV), C/ Kelsen, 5, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid (ES). **SAINZ TRIGO, M^a Antonia**; Instituto De Ceramica Y Vidrio (ICV), C/ Kelsen, 5, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid (ES). **OSENDI MIRANDA, María Isabel**; Instituto De Ceramica Y Vidrio (ICV), C/ Kelsen, 5, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid (ES).

Publicada:

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

(54) Title: HYBRID GRAPHENE MATERIALS AND COATINGS

(54) Título : MATERIALES Y RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS DE GRAFENO

(57) Abstract: The invention relates to a hybrid material that is an electrical conductor, is able to self-repair, is resistant to mechanical deformation, thermal ablation, corrosion and oxidation, and which shows improved tenacity and impact resistance. The invention also relates to a coating comprising the hybrid material and a suitable substrate that adheres well to the material. The present invention further relates to a method for producing the hybrid material and system of coating using thermal projection techniques. Lastly, the present invention relates to the use of the hybrid material or of the coating system as a component or part of a component of protection systems which is used in aeronautical, aerospace and nuclear plant applications, as well as to the use of the hybrid material or the coating as a joining interface in electronic and energy systems.

(57) Resumen: La invención se refiere a un material híbrido que es un conductor eléctrico, posee capacidad auto-reparadora, es resistente a la deformación mecánica, la ablación térmica, la corrosión, y la oxidación, y presenta mejoras tanto en tenacidad como en resistencia al impacto. Además, la invención se refiere a un recubrimiento que comprende el material híbrido y un sustrato adecuado que presenta buena adhesión con el material. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del material híbrido y del sistema de recubrimiento mediante técnicas de proyección térmica. Por último, la presente invención se refiere al uso del material híbrido o del sistema de recubrimiento como componente o parte de un componente de sistemas de protección utilizado en aplicaciones aeronáuticas, aeroespaciales y plantas nucleares, así como al uso del material híbrido o del recubrimiento como interfase de unión en sistemas electrónicos y energéticos.

WO 2016/198716 A1

MATERIALES Y RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS DE GRAFENO

DESCRIPCIÓN

5 La invención se refiere a un material híbrido, el cual es conductor eléctrico, posee capacidad auto-reparadora, es resistente a la deformación mecánica, la ablación térmica, la corrosión, y la oxidación, y presenta mejoras tanto en tenacidad como en resistencia al impacto. Además, la invención se refiere a un sistema de recubrimiento que comprende el material híbrido y un sustrato adecuado que presenta buena
10 adhesión con el material. Más aún, la presente invención se refiere al procedimiento de obtención del material híbrido y del sistema de recubrimiento mediante técnicas de proyección térmica. Por último, la presente invención se refiere al uso del material híbrido o el sistema de recubrimiento como componente o parte de componente de sistemas de protección usados en aplicaciones aeronáuticas, aeroespaciales y plantas
15 nucleares, así como el uso del material híbrido o el sistema de recubrimiento como interfase de unión en sistemas electrónicos y/o energéticos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

20

En la última década, las nanoestructuras de carbono han sido consideradas como agentes de refuerzo en materiales compuestos de matriz inorgánica debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. En concreto, el grafeno ha atraído gran atención debido a sus extraordinarias propiedades [A. K. Geim, K. S.
25 Novoselov, The rise of graphene, Nat. Mater., 6 (2007), 183–191] y a las ventajas asociadas a su elevada superficie específica y su naturaleza esencialmente plana. Asimismo, los apilamientos de varias capas de grafeno (es decir, nanoplaquetas, hojas, etc.), con un grosor en el intervalo de 0,3 - 100 nm, son materiales de relleno disponibles comercialmente para materiales compuestos y, además, son
30 potencialmente menos tóxicos que los nanotubos de carbono [Y. Zhang, S.F. Ali, E. Dervishi, Y. Xu, Z. Li, D. Casciano, A.S. Biris, Cytotoxicity effects of graphene and single-wall carbon nanotubes in neural Phaeochromocytoma-derived PC12 cells, ACS nano, 4 (2010) 3181–3186].

35 Con la incorporación de materiales de relleno basados en grafeno (GF) en recubrimientos de matriz vitrocerámica o vítrea se pueden esperar mejoras similares

en propiedades –eléctricas, térmicas, tribológicas, mecánicas, etc.- a aquellas observadas en materiales en masa compuestos de matriz cerámica [H. Porwal, S. Grasso, M.J. Reece, Review of graphene-ceramic matrix composites, Adv. in Appl. Ceram. 112 (2013) 443-454]. Los recubrimientos vitrocerámicos y vítreos son efectivos para la protección de componentes sometidos a corrosión y oxidación de alta temperatura, mostrando además capacidad auto-reparadora. La incorporación de GF además añadiría funcionalidades térmicas y eléctricas adicionales, mejorando las prestaciones de estos materiales. Sin embargo, la investigación en recubrimientos híbridos vidrio/GF y vitrocerámico/GF es todavía muy escasa.

10

Se han hecho algunos esfuerzos para desarrollar películas delgadas de compuestos cerámicos -SiO₂, TiO₂ e hidroxiapatita (HA)- con grafeno sobre sustratos metálicos y vítreos, empleando diferentes técnicas de deposición como centrifugado (“spin-coating” en la literatura inglesa) de precursores sol-gel [S. Watcharotone, D.A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S.E. Wu, S.F. Chen, C. P. Liu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Graphene-Silica Composite Thin Films as Transparent Conductors, Nano Letters, 7 (2007) 1888-1892], colaje en cinta [Y. Kusumawati, M.A. Martoprawiro, Th. Pauporté, Effects of Graphene in Graphene/TiO₂ Composite Films Applied to Solar Cell Photoelectrode, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 9974–9981], deposición electroforética [M. Li, Q. Liu, Z. Jia, X. Xu, Yan Cheng, Y. Zheng, T. Xi, S. Wei, Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrophoretic nanotechnology for biological applications, Carbon, 67 (2014) 185–197], proyección fría en vacío (“cold vacuum spray”) y supersónica (“supersonic kinetic spraying”) [Y. Liu, Z. Dang, Y. Wang, J. Huang, H. Li, Hydroxyapatite/graphene-nanosheet composite coatings deposited by vacuum cold spraying for biomedical applications: Inherited nanostructures and enhanced properties, Carbon 67 (2014) 250–259, D.Y. Kim, B. N. Joshi, J.J. Park, J.G. Lee, Y.H. Cha, T.Y. Seong, S.I. Nohb, H.J. Ahnc, S.S. Al-Deyabed, S.S. Yoon, Graphene–titania films by supersonic kinetic spraying for enhanced performance of dye-sensitized solar cells, Ceram. Int. 40 (2014) 11089–11097 y J.G. Lee, D.Y. Kim, J.J. Park, Y.H. Cha, J.Y. Yoon, H.S. Jeon, B.K. Min, M. T. Swihart, S. Jin, S.S. Al-Deyab, S.S. Yoon, Graphene–titania hybrid photoanodes by supersonic kinetic spraying for solar water splitting, J. Am. Ceram. Soc., 97 (2014) 3660–3668]. No obstante, todos estos trabajos están enfocados a aplicaciones optoelectrónicas o biomédicas. También con aplicaciones biomédicas, la proyección por plasma en vacío se ha empleado en un intento de producir

- recubrimientos más gruesos basados en biomateriales de silicato cálcico con nanoplaquetas de grafeno (Graphene nanoplatelets, GNPs) [Y. Xie, H. Li, C. Zhang, X. Gu, X. Zheng, L. Huang, Graphene-reinforced calcium silicate coatings for load-bearing implants, Biomed. Mater. 9 (2014) 025009 (7pp)]. Por último, también se han
- 5 producido recubrimientos de compuestos ZrO_2 /GNPs usando proyección por plasma a presión atmosférica [H. Li, Y. Xie, K. Li, L. Huang, S. Huang, B. Zhao, X. Zheng, Microstructure and wear behavior of graphene nanosheets (GNs)-reinforced zirconia coating, Ceram. Int. 40 (2014) 12821-12829].
- 10 Los vidrios y los vitrocerámicos basados en aluminosilicatos de itrio (YAlSiO) son conocidos por su alta temperatura de transición vítrea y su buena resistencia a la corrosión química [M.J. Hyatt, D.E. Day, Glass Properties in the Ytria-Alumina-Silica System, J. Am. Ceram. Soc. 70 (10) (1987) C283-287], mostrando además coeficientes de expansión térmica moderados y elevada viscosidad [M.A. Sainz, P.
- 15 Miranzo, M.I. Osendi, Sintering behaviour and properties of YAlSiO and YAlSiON glass-ceramics, Ceramics International 37 (2011) 1485–1492].

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- 20 La invención se refiere a un material híbrido, el cual es conductor eléctrico, posee capacidad auto-reparadora, es resistente a la deformación mecánica, la ablación térmica, la corrosión y la oxidación, y presenta mejoras tanto en tenacidad como en resistencia al impacto.
- 25 Además, la invención se refiere también a un sistema de recubrimiento que comprende el material híbrido y un sustrato adecuado que presenta buena adhesión con el material híbrido. Por ejemplo, debido a que las propiedades protectoras del material híbrido son de especial interés en aplicaciones aeronáuticas, aeroespaciales y plantas nucleares, es deseable una buena adhesión del material híbrido con los
- 30 sustratos conocidos por los expertos en la técnica empleados en aplicaciones aeronáuticas, aeroespaciales y plantas nucleares.

Más aun, la presente invención se refiere al procedimiento de obtención del sistema de recubrimiento mediante técnicas de proyección térmica. Las ventajas de llevarlo a

35 cabo mediante este procedimiento son las siguientes:

- La buena dispersión del material de relleno basado en grafeno dentro de los gránulos que se proyectan térmicamente sobre el sustrato adecuado favorece la supervivencia de una alta proporción del material de relleno basado en grafeno tras la proyección.
- 5 - Durante la proyección térmica, cuando ocurre la fusión del material, el material de relleno basado en grafeno que se encuentra en el interior de los gránulos migra hacia la superficie, de modo que el material de relleno basado en grafeno se orienta en paralelo a las lamelas (gotas aplanadas que forman el recubrimiento), localizándose a lo largo de las intercaras entre lamelas, y
10 formando una red interconectada en el sistema de recubrimiento.

Una ventaja de los sistemas de recubrimientos es que son fácilmente reemplazables. Mediante técnicas de proyección térmica la reparación o el reemplazamiento del sistema de recubrimiento se puede realizar in-situ.

15

Por último, la presente invención se refiere al uso del material híbrido o del sistema de recubrimiento como componente o parte de componente de sistemas de protección, actuando como materiales auto-reparables, escudos electromagnéticos, térmicos o frente a la corrosión, recubrimientos funcionales dotados de conductividad eléctrica,
20 y/o sistema anti-hielo en aplicaciones aeronáuticas, aeroespaciales y para plantas nucleares, así como interfase de unión en sistemas electrónicos y/o energéticos.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material híbrido (en el presente documento, el material de la invención) caracterizado porque comprende:

- 25 • un material de relleno basado en grafeno
- y un vidrio o un vitrocerámico

y dicho material híbrido se caracteriza por formar un apilamiento de lamelas vítreas o vitrocerámicas, donde el material de relleno basado en grafeno

- 30 • se orienta en paralelo a las lamelas,
- se localiza en las intercaras entre lamelas,
- forma una red interconectada.

El término “material de relleno basado en grafeno” se refiere en el presente documento a estructuras una sola capa, de pocas capas o multicapa de óxido de grafeno, óxido
35 de grafeno total o parcialmente reducido, o grafeno. Dicho material de relleno basado

en grafeno posee un grosor comprendido entre 0,3 y 100 nm. Preferiblemente, para las nanoplaquetas de grafeno el grosor varía entre 0,5 y 100 nm.

Los vidrios y vitrocerámicos son aislantes térmicos y eléctricos, de modo que el
objetivo principal de añadir material de relleno basado en grafeno a un vidrio o
vitrocerámico es proporcionar conductividad térmica y eléctrica. La conductividad
térmica y eléctrica es preferiblemente favorecida en una dirección específica, como por
ejemplo el plano en el cual se orienta un material de relleno basado en grafeno, como
las nanoplaquetas de grafeno.

Ejemplo de vidrios son $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$, $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$,
 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2$ y $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SiC-AlN-SiO}_2$, donde RE es un elemento de las
tierras raras como La, Gd, Y o Lu.

Ejemplo de vitrocerámicos son $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$, $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$,
 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2$ y $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SiC-AlN-SiO}_2$, donde RE es un elemento
de las tierras raras como La, Gd, Y o Lu.

El material híbrido forma un apilamiento de las lamelas vítreas o vitrocerámicas, donde
el material de relleno basado en grafeno

- se encuentra orientado en paralelo a las lamelas,
- se encuentra localizado a lo largo de las intercaras entre lamelas,
- y forma una red interconectada.

En una realización preferida, el material de relleno basado en grafeno está en un
porcentaje en volumen comprendido entre el 2 % y el 15 % respecto al volumen final
del recubrimiento híbrido.

En una realización preferida, el vidrio o vitrocerámico se encuentra en un porcentaje
en volumen comprendido entre el 85 % y el 98 % respecto al volumen final del
recubrimiento híbrido.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un sistema de recubrimiento (en el
presente documento, el recubrimiento de la invención), caracterizado porque
comprende

- el material de la invención,
- un sustrato,
- y, de forma opcional, una capa adherente localizada entre el recubrimiento híbrido y el sustrato.

5

El sustrato del recubrimiento de la invención se selecciona preferiblemente de una lista que consiste en SiC, materiales compuestos de SiC reforzados que comprenden fibras de carbono, materiales compuestos de carbono reforzados que comprenden fibras de carbono y Si₃N₄ reforzado.

10

En una realización preferida, el recubrimiento tiene un grosor comprendido entre 50 µm y 500 µm, más preferiblemente entre 100 µm y 200 µm.

15

Si se utilizaran otros sustratos, por ejemplo, sustratos con baja adherencia al material de la invención, entonces, en este sistema de recubrimiento se puede usar una capa adherente localizada entre el recubrimiento híbrido y el sustrato.

20

Ejemplos de capas adherentes para sustratos con un alto coeficiente de expansión térmica son capas de silicio o de aleaciones basadas en Ni como CoNiCrAlY, NiCoCrAlTaY, NiCrAlY y NiCr.

Preferiblemente, la capa adherente tiene un grosor comprendido entre 50 µm y 100 µm.

25

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al proceso de obtención del recubrimiento de la invención (en el presente documento, proceso de la invención), el cual se realiza mediante técnicas de proyección térmica.

30

Empleando técnicas de proyección térmica, se consigue fácilmente el apilamiento de lamelas de vidrio o vitrocerámico. En un primer momento el material de relleno basado en grafeno se distribuye homogéneamente dentro de los gránulos del material de aporte y migra hacia la superficie durante la proyección térmica. Debido a las altas temperaturas algunos materiales de relleno basados en grafeno se desintegran pero una alta proporción de los mismos sobreviven. Los gránulos fundidos (gotículas), todavía con el material de relleno basado en grafeno en su superficie, alcanzan el

35

sustrato y forman gotas aplastadas ("splats") y por consiguiente un apilamiento de lamelas; el material de relleno basado en grafeno queda por tanto

- orientado en paralelo a las lamelas,
- localizado a lo largo de las intercaras entre lamelas ,
- 5 • y forma una red interconectada.

El proceso de la invención comprende las siguientes etapas:

- a) añadir una disolución acuosa o alcohólica que comprende los precursores de un vidrio o un vitrocerámico y un dispersante a una mezcladora, preferiblemente un
10 molino de atrición;
- b) añadir una disolución acuosa o alcohólica que comprende el material de relleno basado en grafeno y un dispersante a la disolución obtenida en la etapa a);
- c) secar la mezcla homogénea obtenida en la etapa b);
- d) dispersar la mezcla de polvos obtenida en la etapa c) en agua junto con un
15 aglomerante orgánico;
- e) obtener gránulos a partir de la disolución obtenida en la etapa d);
- y f) depositar los gránulos obtenidos en la etapa e) sobre un sustrato o una capa adhesiva o de anclaje mediante técnicas de proyección térmica.

20 El término "precursor de un vidrio o un vitrocerámico" se refiere a aquellos materiales que participan en la reacción química que produce una cerámica o un vitrocerámico como Al_2O_3 , SiO_2 , RE_2O_3 , donde RE es un elemento de las tierras raras como La, Gd, Y o Lu), AlN , SiC y Si_3N_4 .

25 La etapa a) del proceso de la invención se refiere a la adición de una disolución acuosa o alcohólica que contiene los precursores de un vidrio o un vitrocerámico junto con un dispersante a una mezcladora.

La disolución alcohólica de la etapa a) comprende preferiblemente etanol o 2-propanol.
30

En una realización preferida, el dispersante de la etapa a) se selecciona de la lista que consiste en cualquier polielectrolito tal como sales de ácidos orgánicos y polietileniminas, etc. y/o cualquier polisacárido tal como goma arábica, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc. o una combinación de los mismos.

35

En otra realización preferida, el dispersante de la etapa a) se encuentra en un porcentaje en peso comprendido entre el 0,5 % y el 4 % respecto a la disolución final comprendiendo los precursores de un vidrio o un vitrocerámico y un dispersante.

- 5 La etapa b) del proceso de la invención se refiere a la adición de una disolución acuosa o alcohólica que comprende el material de relleno basado en grafeno y un dispersante a la disolución obtenida en la etapa a).

La disolución alcohólica de la etapa b) comprende preferiblemente etanol o 2-propanol.

10

En una realización preferida, el dispersante de la etapa b) es cualquier polielectrolito tal como sales de ácidos orgánicos y polietileniminas, etc. y/o cualquier polisacárido tal como goma arábica, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc. y/o cualquier surfactante iónico tal como dodecilsulfato sódico, dodecylbencenosulfonato sódico, etc. o una

15 combinación de los mismos.

La disolución acuosa o alcohólica que comprende el material de relleno basado en grafeno y un dispersante mencionado anteriormente se prepara mediante mezclado y sonicación simultáneamente para desagregar el material de relleno basado en grafeno. Preferiblemente se usará una agitadora de palas .

20

La adición de una disolución acuosa o alcohólica que comprende el material de relleno basado en grafeno y un dispersante a la disolución obtenida en la etapa a) debería realizarse cuidadosamente, evitando la degradación del material de relleno basado en grafeno.

25

La etapa c) de la invención se refiere al secado de la mezcla homogénea obtenida en la etapa b); dicho de otro modo, la etapa c) consiste en la eliminación del agua o el alcohol de la mezcla homogénea obtenida en la etapa b). La etapa c) puede realizarse mediante liofilización o evaporación.

30

La etapa d) se refiere a la dispersión de la mezcla de polvos obtenida en la etapa c) con agua y un aglomerante orgánico;

Preferentemente, el aglomerante orgánico de la etapa d) se selecciona de la lista que consiste en cualquier polisacárido tal como goma arábica, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc. y/o cualquier polialcohol tal como polietilenglicol, polivinilo de butiral, hidroxipropilo, etc. o bien una combinación de los mismos.

5

Preferentemente, el aglomerante orgánico de la etapa d) está en un porcentaje en peso comprendido entre el 3 % y el 10 % respecto al contenido en sólidos de la disolución final.

10 La etapa e) se refiere a la obtención de gránulos a partir de la disolución obtenida en la etapa d). El proceso de granulación de la etapa e) se realiza mediante secado por pulverización o granulado por congelación.

La etapa f) se refiere a depositar los gránulos obtenidos en la etapa e) sobre un
15 sustrato o una capa adhesiva mediante técnicas de proyección térmica.

Ejemplos de técnicas de proyección térmica son la proyección por plasma a presión atmosférica (*atmospheric plasma spray*), proyección térmica por alta velocidad (*high velocity oxyfuel*), o proyección térmica por llama (*flame spraying*).

20

En una realización preferida de la invención, la etapa f) se realiza mediante proyección térmica por llama.

Si la deposición de la etapa e) se realiza mediante proyección térmica por llama,
25 preferentemente se usará una pistola oxiacetilénica. Las siguientes condiciones experimentales:

- el caudal de acetileno en un intervalo entre 16 y 27 litros estándar por minuto (SLPM);
 - la distancia de proyección en un intervalo entre 9 y 20 cm;
 - 30 • la velocidad de desplazamiento de la pistola oxiacetilénica en un intervalo entre 5 y 10 mm por minuto;
 - el desplazamiento vertical entre pasadas de la pistola oxiacetilénica en un intervalo entre 3 y 10 mm;
 - la tasa de alimentación de polvo en un intervalo entre 5 y 20 gramos por minuto
- 35 son además preferentemente deseables.

Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para la obtención del material de la invención, caracterizado porque comprende las etapas a) a la f) de acuerdo con la reivindicación 12 y una etapa adicional g) de separación del sustrato y el recubrimiento.

Un aspecto adicional de la invención se refiere al uso del material de la invención y el recubrimiento de la invención como un componente o parte de un componente de un sistema de protección usado en aplicaciones aeronáuticas, aeroespaciales y nucleares, y como recubrimiento conductor eléctrico.

Ejemplos de sistemas de protección son sistemas anticorrosión, escudos térmicos y de interferencia electromagnética y sistemas anti-hielo.

El último aspecto de la invención se refiere al uso del material de la invención y del recubrimiento de la invención como interfase de unión en aplicaciones electrónicas y/o energéticas.

A menos que se especifique lo contrario, todos los términos técnicos y científicos empleados en el presente documento poseen el mismo significado que le daría un experto en la técnica al que pertenece esta invención. Procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento pueden ser empleados en la implementación de la presente invención. A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones, la palabra “comprender” y sus variaciones en ningún caso tienen el propósito de excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Objetos, ventajas y características adicionales de la invención resultarán evidentes a los expertos en la técnica tras un examen de la descripción o a través del aprendizaje asociado a la puesta en práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan como aclaración y en ningún caso intentan limitar la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 muestra imágenes MEB de los gránulos atomizados de composición YAS-GNP). a) Vista general de los gránulos, b) y c) granulo fracturado a diferentes magnificaciones y d) detalle de una GNP delgada (flecha negra) dentro del gránulo.

- 5 La FIG. 2 muestra micrografías MEB de las secciones transversales pulidas de a) y b) el recubrimiento YAS y c) y d) el recubrimiento compuesto YAS-GNP proyectado sobre sustratos de SiC.

- La FIG. 3 muestra micrografías MEB de la fractura fresca (a) y de la superficie superior
10 (b) del recubrimiento YAS-GNP. En el recuadro en (a) se muestra una GNP a mayor magnificación.

- La FIG. 4 (a) muestra una imagen óptica de la sección transversal pulida del recubrimiento YAS-GNP y (b) una imagen en falso color generada filtrando la señal I/G
15 de su espectro Raman. (c) Espectros Raman promedio de los polvos de GNP originales, de la superficie superior del recubrimiento y de la sección transversal del mismo. Los espectros Raman puntuales en las posiciones O y X que se muestran en (a) y (b) también se incluyen.

- 20 La FIG 5. muestra la conductividad y difusividad térmica de los recubrimientos YAS y YAS-GNP.

- La FIG 6. muestra ensayos de indentación Vickers a una carga de 2,9 N realizados en las secciones transversales de los recubrimientos híbridos YAS y YAS-GNP: (a)
25 dureza (H) y modulo elástico (E); y micrografías MEB que muestran huellas de indentación típicas para los recubrimientos YAS (b) y YAS-GNP (c y d). Las flechas blancas y negras en d) señalan áreas de arranque de material y de detención de propagación de grietas en las interfaces de GNP, respectivamente.

- 30 La FIG. 7 muestra (a) la temperatura registrada de los recubrimientos YAS-GNP y YAS y (b) el grosor de la zona degradada en función de la temperatura de los recubrimientos YAS-GNP y YAS.

- La FIG. 8 muestra un corte transversal de los recubrimientos (a) YAS y (b) YAS-GNPs
35 después del ensayo de ablación.

La FIG. 9 muestra el corte transversal y pulido del recubrimiento híbrido después del ensayo de 30 ciclos.

- 5 La FIG. 10 muestra una imagen MEB de la sección transversal pulida del recubrimiento compuesto YAS-GNP sobre un sustrato C/C_f.

EJEMPLOS

- 10 Ejemplo 1: Preparación y caracterización de recubrimientos YAS-GNP sobre sustratos de SiC.

1.1. Preparación de YAS-GNP/Si/SiC y YAS/Si/SiC.

- 15 Se emplearon como sustratos placas de SiC (Hexoloy S.A., Saint-Gobain) comerciales y de cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) de producción interna. Las placas de SiC se sometieron a chorros de partículas de SiC de ~0,6 mm de diámetro (Navarro SiC, España) para aumentar su rugosidad y favorecer la adhesión del recubrimiento. Sobre esta superficie se depositó mediante proyección térmica por llama una capa de Si de ~56
20 μm de grosor utilizando polvo de Si comercial (Fuse & crushed Si, Amperit® 170.084, H. C. Starck, Alemania). Como consecuencia de la elevada rugosidad de la superficie de las placas de cordierita originales ($R_a=9\pm1 \mu\text{m}$) y de su bajo coeficiente de expansión térmica intrínseco ($3,5\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), este sustrato no requirió ningún acondicionamiento previo a la proyección del recubrimiento.

25

- Se eligió la composición YAS $17,5\text{Y}_2\text{O}_3$ - $29,5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $53,0\text{SiO}_2$ (% en moles) debido su facilidad para formar vidrio y a que su coeficiente de expansión térmica (CET) es próximo al de los sustratos de SiC. Para preparar la composición vítrea se emplearon polvos de gran pureza (>99,5%), en particular Y_2O_3 (H.C. Starck, Alemania), Al_2O_3
30 (SM8, Baikowski, Francia) y SiO_2 (Alfa Aesar, Alemania), con una distribución de tamaño de partícula entre 0,5 – 3,6, 0,3 - 2,2 y 1,5 - 21,1 μm , respectivamente. La distribución de tamaño de partícula de los polvos de SiO_2 se redujo hasta 0,4 - 3,4 μm mediante molienda de atrición en agua destilada durante 1 hora empleando medios de molienda de Al_2O_3 (bolas de 3 mm de diámetro). Como material de relleno se empleó
35 nanoplaquetas de grafeno (GNP) comerciales de carácter polar (N008-100-P-10,

Angstrom Materials Inc., USA) con una longitud nominal de 5–10 μm y un grosor de 50–100 nm, en una concentración de un 10 % en volumen.

Los polvos YAS se mezclaron de manera homogénea mediante un molino de atrición
5 durante una hora y media en agua con un 0,4 % en peso de un dispersante de tipo polielectrolito (Dolapix CE 64 CA, Zschimmer-Schwarz, Lahnstein, Alemania). Simultáneamente, se preparó una disolución estable de GNP en agua con un 4 % en peso de goma arábiga (goma arábiga de acacia, Sigma-Aldrich) en un baño de ultrasonidos (100W, 50/60Hz, J. P. Selecta Ultrasons, España) durante al menos 30
10 minutos. Las suspensiones de YAS y de GNP se mezclaron y se molieron en atrición otros 30 minutos. La disolución se granuló mediante congelación para evitar la segregación de los diferentes componentes. Mediante secado por pulverización se obtuvieron gránulos híbridos YAS-GNP con distribución de tamaño y morfología adecuados para el proceso de proyección térmica por llama, usando una disolución
15 acuosa con un 50 % en peso de contenido en sólidos de los polvos granulados anteriormente por congelación, mezclados con un 5 % en peso de aglomerante (Optapix PS 94, Zschimmer-Schwarz, Alemania).

Un proceso similar se llevó cabo para obtener el material de aporte YAS original a
20 modo de comparación.

Los polvos secados por pulverización se proyectaron utilizando una pistola oxiacetilénica (CastoDyn DS 8000; Eutectic Castolin, España) con una mezcla gaseosa de O_2 y C_2H_2 en la proporción de 33/24 SLPM (litros estándar por minuto) y
25 una distancia de proyección de 14 cm. La pistola estaba montada en una mesa x-y automática, que exploraba el sustrato a una velocidad de pasada de $8,3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, con una distancia entre pasadas consecutivas de 5 mm. Para obtener los recubrimientos se usó una secuencia de un precalentamiento de superficie y dos pasadas de proyección. La alimentación de los polvos se controló a una velocidad de $10 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$.

30

1.2. Caracterización de los recubrimientos YAS-GNP.

1.2.1. Procedimientos de caracterización.

El análisis termogravimétrico (STA 409 NETZSCH, Alemania) produjo una pérdida de masa de hasta 1500 °C para los gránulos SD YAS-GNP y para el correspondiente recubrimiento autosoportado, previamente molido, en aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, con el fin de estimar el contenido de GNP en cada etapa del proceso de preparación.

La microestructura de los recubrimientos YAS-GNP descritos en el Ejemplo 1.1 se examinó en las superficies de fractura, las superficies superiores y las secciones transversales pulidas de los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido con un equipo de sobremesa (SEM de sobremesa, TM1000, Hitachi, Japón) y con otro de emisión de campo (FE-SEM, S-4700 Hitachi, Japón).

Las fases cristalinas se analizaron mediante procedimientos de difracción de rayos-X (DRX, D8 Advance, Bruker, EEUU) en el intervalo de 2θ de 10-70° con la configuración θ/2θ.

Se captaron espectros Raman en las GNP originales, la superficie superior y la sección transversal pulida del recubrimiento híbrido a temperatura ambiente usando un sistema de formación de imágenes μ-Raman (Alpha300WITec GmbH, Alemania) con una longitud de onda de excitación láser de 532 nm. Se adquirieron mapas Raman de 150 x 150 píxeles, registrándose un espectro por píxel y utilizando 60 ms de tiempo de adquisición, en áreas exploradas de 45 μm × 45 μm para el recubrimiento híbrido. Para los espectros puntuales registrados en la matriz de vidrio se utilizaron tiempos de adquisición de 30 s. Las imágenes Raman de falso color se generaron correlacionando la intensidad de la banda G (I_G) para asignar de manera precisa las GNP.

Se mecanizaron piezas cuadradas de los sistemas YAS/Si/SiC y YAS-GNP/Si/SiC con dimensiones laterales de 8,8 mm y 20 mm para medir la difusividad térmica en las direcciones perpendicular y paralela a la superficie del recubrimiento, respectivamente, mediante el procedimiento del pulso láser (*laser-flash method*, ThermoFlash 2200, Holometrix/Netzsch EEUU). El grosor total de las piezas fue de 0,86 mm en ambos casos, de los cuales ~0,20 mm correspondían al recubrimiento de vidrio superior, 0,06 mm al recubrimiento de unión de silicio y 0,6 mm al sustrato de SiC. Las piezas se recubrieron con grafito coloidal para aumentar la absorción del haz de láser. La

difusividad térmica aparente (α_{app}) de los sistemas en la dirección perpendicular se midió en atmósfera de Ar en función de la temperatura en el intervalo de 25 a 400 °C.

5 A partir de los valores de α_{app} medidos y considerando las propiedades térmicas del SiC y el Si se calculó la difusividad térmica de los recubrimientos compuestos de YAS original y de YAS-GNP. A partir de los valores α deducidos, la densidad (ρ) y el calor específico (C_p), se calculó la conductividad térmica (κ) de ambos recubrimientos usando la expresión $\kappa = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$.

10 La difusividad térmica aparente en el plano de los sistemas se midió a temperatura ambiente empleando máscaras especiales que confinan el pulso láser en un círculo de radio $r_0 = 2,5$ mm en el centro de la superficie de la pieza, mientras que el flujo de calor radial se detecta en la superficie opuesta en un anillo de radio interno 2,2 veces r_0 .

15 La conductividad eléctrica de CC se midió mediante el procedimiento de cuatro sondas en muestras de dimensiones $15,5 \times 5,5 \times 3,0$ mm³ mecanizadas a partir de recubrimientos YAS y YAS-GNP híbridos proyectados directamente sobre sustratos aislantes de cordierita. Se aplicó un voltaje de corriente continua de entre 0 y 200 mV (fuente de corriente continua Agilent E3646A y voltímetro Agilent 34401A) entre dos
20 superficies laterales de los recubrimientos que estaban previamente recubiertas con Ag, midiéndose el voltaje en dos electrodos Ag internos separados una distancia L de 5 mm. La resistencia del sistema se calculó a partir de la pendiente de curva I/V . Debido a que la cordierita es un material dieléctrico, la conductividad se dedujo considerando que el área efectiva de conducción, A_e , está definida por el grosor del
25 recubrimiento ($\sim 0,12$ mm) y la anchura de la muestra (3 mm)

El modulo elástico (E) y la dureza (H) se determinaron en las secciones transversales pulidas de los recubrimientos mediante ensayos de indentación Vickers instrumentados (ZHU 2.5; Zwick GmbH & Co. KG, Alemania) que registran de manera
30 simultánea la carga y la profundidad de indentación. El módulo elástico del material se calcula a partir del módulo reducido obtenido usando la rama de descarga de las curvas de carga versus desplazamiento, considerando las propiedades del indentador de diamante. Se realizaron al menos 10 mediciones con una carga de 2,9 N, aplicada durante 5 s, para cada muestra.

1.2.2. Resultados. Comparación entre compuestos YAS-GNP/Si/SiC y YAS/Si/SiC

Como se puede observar en la Fig. 1a, el polvo de material de aporte (composición YAS-GNP en este caso) se compone de gránulos redondeados con un tamaño de partícula promedio de $\sim 30 \mu\text{m}$. Cuando se observan con un mayor aumento, la presencia de GNP en la superficie y dentro de los gránulos híbridos (Fig. 1b-d) se percibe claramente como grandes estructuras ($\approx 5 \mu\text{m}$) dispuestas de manera circunferencial. Esta orientación puede estar relacionada con un efecto de arrastre del agua al ser expulsada del interior de la gota atomizada durante el secado junto con la rotación de la gota debido a la corriente de aire caliente. En algunos casos, las GNP son tan delgadas que pueden verse determinadas características a través de ellas (ver zona indicada con una flecha en la Fig. 1d).

La presencia de GNP en el recubrimiento proyectado ha sido probada mediante diferentes procedimientos.

En el análisis termogravimétrico (ATG) del polvo híbrido secado por pulverización de la composición YAS-GNP se observan dos procesos de pérdida de masa diferentes. El primero, con una pérdida de masa de aproximadamente un 5 %, ocurre entre 100 y 500 °C, y se puede asociar a la evaporación del agua residual y el quemado de los aditivos orgánicos utilizados que quedan en los gránulos tras el proceso de secado por pulverización. El segundo proceso involucra una pérdida de masa de un 5,7 % y ocurre entre 500 y 900 °C, y se debe a la descomposición de las GNP. Este valor es muy similar a la cantidad añadida de GNP (6,1% en peso). El ATG del recubrimiento YAS-GNP consiste en un proceso de una sola etapa que comienza a 600 °C con una pérdida de masa total de un 2,3 %, la cual se relaciona con la combustión de las GNP. Esto indica que los aditivos orgánicos se pierden por completo durante el proceso de proyección a altas temperaturas mientras que aproximadamente el 40% de las GNP añadidas sobreviven a pesar de que la combustión de $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ en el proceso de proyección térmica por llama tiene lugar en presencia de aire e involucra temperaturas de gas por encima de 3000 °C.

Una inspección ocular de las superficies superiores reveló que el recubrimiento YAS era completamente blanco mientras que el recubrimiento YAS-GNP era negro. La observación de las secciones transversales (Fig. 2b y c) confirmó que los

recubrimientos son continuos y de coloración homogénea, presentando una buena adherencia con la capa de anclaje de Si. Los grosores del recubrimiento YAS y del recubrimiento híbrido YAS-GNP son muy similares ($197 \pm 19 \mu\text{m}$ y $169 \pm 10 \mu\text{m}$, respectivamente). Como se muestra en la Fig. 2b, el recubrimiento YAS está formado por un apilamiento continuo de lamelas y presenta poros esféricos asociados probablemente a los gases atrapados en el vidrio YAS de baja viscosidad durante la proyección térmica por llama. Por otro lado, en el recubrimiento YAS-GNP se observa claramente este tipo de porosidad residual (esférica) y una fase oscura de forma alargada entre las aplanadas (Fig. 2c).

Como se observa en la Fig. 3, las nanoplaquetas se detectan claramente en la superficie de fractura del recubrimiento YAS-GNP, dispuestas principalmente en paralelo a la superficie de recubrimiento y a lo largo de las intercaras entre las lamelas. La micrografía a mayores aumentos que se muestra en el recuadro de la Fig. 3a confirma de manera inequívoca los rasgos de una GNP. Además, la imagen de superficie superior (Fig. 3b) muestra también algunas nanoplaquetas sobresaliendo de la superficie del recubrimiento.

Los patrones DRX de los recubrimientos son típicos de materiales amorfos, excepto el pico de difracción intenso del recubrimiento YAS-GNP asociado a estructuras gráficas, confirmando que las GNP conservan su estructura después de la proyección térmica.

El estudio Raman del recubrimiento YAS-GNP se muestra en la Fig. 4. Los espectros de las GNP originales y del recubrimiento proyectado, tanto de la superficie superior como de la sección transversal pulida, muestran las tres bandas características de las estructuras gráficas: la banda D ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$) asociada a la presencia de defectos estructurales, la banda G ($\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$) relacionada con el modo tangencial de vibración C-C característico del grafeno, y la banda D de segundo orden (banda 2D, $\sim 2717 \text{ cm}^{-1}$) originada por un proceso de doble resonancia. El fondo que se observa en el espectro Raman de la sección transversal puede asociarse a un efecto de fluorescencia debido a la presencia de porosidad y múltiples límites.

Los espectros Raman de los vidrios de aluminosilicatos de tierras raras muestran habitualmente un único pico a $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ y un hombro a $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$. Estas

- características no se observan en el análisis promedio para la matriz YAS debido a la elevada eficiencia de emisión Raman de las GNP que oculta otras señales, pero sí se pueden percibir en el espectro puntual (punto O en Fig.4), registrado con 30 s de tiempo de integración. La imagen en falsos colores obtenida filtrando la señal I_G del espectro Raman (Fig. 4) confirma inequívocamente la localización de las GNP en las intercaras entre lamelas formando una red continua. La relación de intensidad integrada entre las bandas D y G (I_D/I_G) en el espectro promedio es 0,48 para la superficie superior y 0,35 para la sección transversal. La misma relación de 0,38 se calculó para espectros puntuales registrados en una región en la que se obtuvo la intensidad máxima de la banda G (punto X en las Fig. 4a y b). Este incremento de la relación I_D/I_G en comparación con la de las GNP originales mostradas en la Fig. 4c (0,1) puede deberse a una mayor contribución de los defectos de los bordes de las GNP, en particular cuando se analizan las secciones transversales del recubrimiento.
- Los resultados experimentales de la difusividad térmica aparente medida a temperatura ambiente para los sistemas YAS/Si/SiC y YAS-GNP/Si/SiC en las dos configuraciones estudiadas –perpendicular al y en el plano del recubrimiento- se muestra en la Tabla 1. Se observa claramente que la presencia de las GNP en el recubrimiento superior aumenta significativamente la α_{app} en ambas orientaciones, siendo este incremento del 74 % para la orientación perpendicular y del 31 % para la paralela.

Tabla 1. Difusividad térmica aparente (α_{app}) perpendicular y paralela a la superficie del recubrimiento para los sistemas YAS/Si/SiC y YAS-GNP/Si/SiC.

Sistema	Perpendicular ($10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Paralela ($10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)
YAS/Si/SiC	0,27±0,01	2,35±0,05
YAS-GNP/Si/SiC	0,47±0,02	3,08±0,03

- A partir de la difusividad térmica perpendicular aparente de los sistemas, se calcularon los valores de difusividad y conductividad térmica representados en la Fig. 5 de los recubrimientos superiores YAS y YAS-GNP usando un modelo de tres capas. El valor de α para el recubrimiento YAS varía entre $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente y $3,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 400 °C, y la correspondiente κ de 0,6 a 0,7 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ en el mismo intervalo de temperatura. Estos valores tan bajos son comunes para materiales

amorfos y vítreos. El valor de α para el recubrimiento YAS-GNP varía entre $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente y $4,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 400°C , y su correspondiente κ varía entre $0,75$ y $0,92 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ en el mismo intervalo de temperatura.

- 5 Estos valores son $\sim 30\%$ superiores a aquellos obtenidos para el recubrimiento YAS.

Este incremento observado en α perpendicular no corresponde al comportamiento térmico reportado para compuestos cerámicos de Si_3N_4 donde las GNP están orientadas principalmente con su plano basal perpendicular al eje principal de prensado del horno de sinterización por corriente pulsada (*spark plasma sintering*, SPS), donde la conductividad y la difusividad térmica perpendicular disminuían debido a la formación de barreras térmicas asociadas a las GNP [14 P. Miranzo, E. García, C. Ramírez, J. González-Julián, M. Belmonte, M. I. Osendi, Anisotropic thermal conductivity of silicon nitride ceramics containing carbon nanostructures, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 1847–1854].

De este modo, el aumento medido en los presentes recubrimientos debe relacionarse con la posición de las GNP en las intercaras entre lamelas (Figs. 2, 3 and 4), de modo que llenan los huecos reduciendo las resistencias térmicas asociadas a las numerosas intercaras entre lamelas orientadas.

Respecto a la conductividad eléctrica a temperatura ambiente, la del sistema YAS/cordierita se encontraba por debajo del límite de detección del equipo de medida ($< 10^{-13} \text{ S m}^{-1}$) mientras que la del sistema YAS-GNP/cordierita era quince órdenes de magnitud superior ($1,4 \cdot 10^2 \text{ S m}^{-1}$), mostrando además una relación lineal I/V en todo el intervalo de medida. Esto probaría la interconexión de las GNP a lo largo de todo el recubrimiento, de acuerdo con lo observado en el mapa Raman de la Fig. 4b, y estando entonces el límite de percolación para la conductividad eléctrica por debajo del 4% en volumen y por lo tanto en el límite inferior del rango de valores reportado para la mayoría de materiales compuestos de grafeno/cerámica ($\sim 3 - 8 \text{ vol. } \%$):

- Ramirez C, Figueiredo F, Miranzo P, Poza P, Osendi MI. Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity .Carbon 50 (2012) 3607–3615.

- C. Ramírez, S.M. Vega-Díaz, A. Morelos-Gómez A, F. Figueiredo, M. Terrones, M.I. Osendi, M. Belmonte, P. Miranzo. Synthesis of conducting graphene/Si₃N₄ composites by spark plasma sintering. Carbon 57 (2013) 425–432.
- S. Watcharotone, D.A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S.E. Wu, S.F. Chen, C. P. Liu, S T. Nguyen, R. S. Ruoff, Graphene-Silica Composite Thin Films as Transparent Conductors, Nano Letters, 7 (2007) 1888–1892.
- O. Jankovsky, P. Simek, D. Sedmidubsky, S. Huber, M. Pumera, Z. Sofer, Towards highly electrically conductive and thermally insulating graphene nanocomposites: Al₂O₃ graphene, RSC Adv., 4 (2014) 7418–7424.

Además, el valor obtenido de conductividad eléctrica se encuentra en el intervalo de valores publicados para materiales cerámicos compuestos con adiciones similares de GNP ($0,4 - 1,8 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) [O. Jankovsky, P. Simek, D. Sedmidubsky, S. Huber, M. Pumera, Z. Sofer, Towards highly electrically conductive and thermally insulating graphene nanocomposites: Al₂O₃ graphene, RSC Adv., 4 (2014) 7418-7424 e Y. Fan, L. Wang, J. Li, J. Li J, S. Sun, F. Chen, L. Chen, W. Jiang, Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al₂O₃ composites. Carbon 48 (2010) 1743–1749], con la única excepción de un trabajo sobre un material compuesto de Al₂O₃/rGO procesado mediante procedimientos sol-gel que reporta un valor superior de $10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ con un límite de percolación del 0,38 % en volumen [Y. C. Fan, W. Jiang, A. Kawasaki, Highly conductive few-layer graphene-Al₂O₃ nanocomposites with tunable charge carrier type, Adv. Funct. Mater., 22 (2012), 3882–3889]. Si esta comparación se hace únicamente con sistemas de baja dimensionalidad, la conductividad de los presentes recubrimientos es cuatro órdenes de magnitud superior a la de una lámina delgada de SiO₂/grafeno ($8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) con una proporción similar de grafeno [S. Watcharotone, D.A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S.E. Wu, S.F. Chen, C. P. Liu, S T. Nguyen, R. S. Ruoff, Graphene-Silica Composite Thin Films as Transparent Conductors, Nano Letters, 7 (2007) 1888-1892]. Esta extraordinaria conductividad eléctrica permite vislumbrar nuevas y prometedoras aplicaciones como el apantallamiento contra interferencias electromagnéticas (EMI) a alta temperatura para los presentes recubrimientos.

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos YAS-GNP se evaluaron mediante ensayos de indentación Vickers (Fig. 6). El recubrimiento YAS-GNP muestra mayor

profundidad de penetración (aumento de $\sim 21\%$) y deformación permanente ($\sim 22\%$) que el recubrimiento YAS para una misma carga de indentación. Los valores de H que se muestran en la Fig. 6 indican que el recubrimiento híbrido YAS-GNP muestra una menor dureza ($4,7 \pm 0,5$ GPa) (en torno a un 30% menor) que la del recubrimiento YAS, debido al incremento en la deformación permanente asociada a la presencia de GNP en las fronteras entre lamelas. Una tendencia similar se ha observado para E , que decrece desde 98 ± 9 GPa para el recubrimiento YAS hasta 64 ± 10 GPa para el recubrimiento YAS-GNP (un 35% inferior). Disminuciones similares en la dureza y el módulo elástico debido a la adición de nanoestructuras de grafeno se han observado en sistemas cerámicos en masa [C. Ramírez, P. Miranzo, M. Belmonte, M.I. Osendi, P. Poza, S.M. Vergara-Díaz, M. Terrones, Extraordinary toughening enhancement and flexural strength in Si_3N_4 composites using graphene sheets, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 161-169 y H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, C. Hu, A.R. Boccaccini, I. Dlouhý, M.J. Reece. Toughened and machinable glass matrix composites reinforced with graphene and graphene-oxide nanoplatelets, Sci. Technol. Adv. Mater. 14 (2013) 055007 (10pp)]. En los presentes recubrimientos, la localización de las GNP en las intercaras entre lamelas y la débil unión con la matriz que las rodea (Fig. 2 and Fig. 3) podría favorecer el esfuerzo de cizallamiento en estas intercaras. Este efecto no es necesariamente perjudicial ya que aumenta la capacidad de deformación de estos recubrimientos, lo que mejoraría su tolerancia a las deformaciones.

Como puede observarse en la Fig. 6, las huellas de indentación en el recubrimiento híbrido YAS-GNP (FIG. 6c y d) muestran características muy diferentes respecto a las observadas en el recubrimiento YAS (FIG. 6b). En primer lugar, no se detectan grietas importantes en los vértices de las marcas de indentación; en cambio, en algunos casos (Fig. 6c) se observa un área de indentación altamente dañada con arranque de material, mientras que otros casos muestran una zona dañada extendida alrededor de la huella de indentación con signos de desplazamiento de cizalla entre lamelas adyacentes (indicado con una flecha blanca en Fig. 6d). Todos estos efectos son compatibles con una unión débil en la intercara entre lamelas, donde se sitúan las láminas de grafeno. En el complejo campo de tensiones que se desarrolla durante la indentación, son plausibles los deslizamientos de lamelas débilmente unidas y otros efectos de fricción disipativos lo que limitaría la propagación de las grietas principales. En los casos en los que se generaron pequeñas grietas de indentación en las esquinas de la huella de indentación (ver flechas negras en Fig. 6d) estas siempre se

detienen en las fronteras con GNP. El comportamiento observado puede ser un indicio de la mejora de la tenacidad del recubrimiento debido a la presencia de GNP.

1.3. Estabilidad de los recubrimientos

5

Se fabricaron polvos híbridos siguiendo el procedimiento experimental reflejado en el punto 1.1. y utilizando para la formulación YAS una composición (36,0Y₂O₃-18,0Al₂O₃-46,0SiO₂ (% en moles) con un punto de fusión de 1525 °C. Dichos polvos se proyectaron sobre sustratos de SiC sobre los cuales se había proyectado previamente una capa de adherencia de Si y usando los mismos parámetros de proyección que los descritos en el punto 1.1 del Ejemplo 1.

Para evaluar la estabilidad de los recubrimientos, estos fueron sometidos a ensayos de ablación y ciclado térmico utilizando una pistola oxi-acetilénica para aumentar rápidamente la temperatura de la superficie de una muestra. Las presiones de acetileno y oxígeno fueron de $7 \cdot 10^4$ y $4 \cdot 10^5$ Pa, respectivamente. Los flujos de los gases en litros por minuto en condiciones normales (en inglés standard litres per minute SLPEM) para cada gas utilizado, en cada uno de los ensayos, se recopilan en la siguiente Tabla 2.

20

Tabla 2. Flujo de gases empleado para realizar los ensayos de ablación y de ciclado térmico.

	Ablación (1200 °C)	Ciclado (1350 °C)
O ₂ (SLPM)	18,8	18,8
C ₂ H ₂ (SLPM)	13,8	16,1

*SLPM: litros por minuto en condiciones normales (Standard Litres per Minute)

La llama oxi-acetilénica se focalizó sobre la superficie del recubrimiento a una distancia de 9 cm. La temperatura de la superficie del recubrimiento se registraba de

forma continua con un pirómetro de doble longitud de onda (IMPAC IGAR 12-LO, LumaSense Tech., US) enfocado sobre ella.

1.3.1. Ensayo de ablación

5

El ensayo de ablación se llevó a cabo en recubrimientos híbridos y a modo de comparación en recubrimientos sin nanoplaquetas (YAS-GNP y YAS, respectivamente).

- 10 El ensayo de ablación consistió en aumentar la temperatura de la superficie de los recubrimientos hasta 1200 °C utilizando una pistola oxi-acetilénica y manteniendo la llama de la pistola durante 30 s.

El resultado del ensayo de ablación provocaba un aumento de la temperatura hasta
15 los 1459 °C en el caso del recubrimiento sin nanoplaquetas y hasta los 1352 °C en el recubrimiento híbrido. Para los recubrimientos híbridos (YAS-GNP), el aumento de la conductividad térmica paralela que se produce según se describió en el punto 1.2.2 del Ejemplo 1, hace que el calor se disipe hacia zonas alejadas de la zona central de calentamiento de la llama reduciendo la temperatura del recubrimiento. La temperatura
20 de la superficie de los recubrimientos YAS-GNP y YAS registrada se representa en la Figura 7a y el grosor de la zona degradada en función de la temperatura en la Figura 7b.

La Figura 8 muestra un corte transversal de los recubrimientos YAS y YAS-GNPs
25 después del ensayo de ablación. Se observa cómo, en el recubrimiento sin nanoplaquetas (Fig. 8a) se produce una porosidad continua próxima a la capa de anclaje de Si que compromete la integridad del recubrimiento y su funcionalidad protectora. Esto no se detecta en el recubrimiento híbrido (Fig. 8b) observándose únicamente una zona degradada en la capa superior. Las nanoplaquetas de grafeno
30 presentan una estanqueidad intrínseca frente los gases que bloquean su acceso hacia el interior del material, evitando la formación de una porosidad continua.

1.3.2. Ensayo de ciclado térmico

El ensayo de ciclado térmico se llevó a cabo en recubrimientos híbridos y a modo de comparación en recubrimientos sin nanoplaquetas (YAS-GNP y YAS, respectivamente).

- 5 El ensayo de ciclado térmico se diseñó para que cuando la temperatura superficial del recubrimiento alcanzase 1350 °C, situación que se daba a los 35 segundos de enfrentar la llama al recubrimiento, se enfriara la superficie con aire comprimido a una presión de 3 bar durante otros 35 s hasta que la temperatura del recubrimiento alcanzase 200 °C aprox.

10

El recubrimiento sin nanoplaquetas soportó sólo 2 ciclos. El recubrimiento híbrido, sin embargo, sobrevivió 30 ciclos del test diseñado.

- 15 En la Figura 9 se muestra el corte transversal y pulido del recubrimiento híbrido después del ensayo de 30 ciclos. Salvo cierta porosidad interna y degradación superficial, se evidencia una buena adhesión a la capa de anclaje de Si lo que hace suponer una supervivencia más allá de los 30 ciclos programados.

Ejemplo 2: Preparación de recubrimientos YAS-GNP en sustratos C/C_f.

20

- Los mismos polvos descritos en el punto 1.1 del Ejemplo 1. se proyectaron sobre sustratos de carbono reforzado con fibra de carbono larga (C/C_f, CeraMaterials, NY, EEUU) sobre los cuales se había proyectado previamente una capa de adherencia de Si y usando los mismos parámetros de proyección que los descritos en el punto 1.1 del
- 25 Ejemplo 1. La sección transversal pulida de dicho sistema de recubrimiento se muestra en la Fig. 10. El recubrimiento YAS-GNP es, como en el ejemplo anterior, continuo y se encuentra bien unido a la capa de adherencia de Si, la cual es muy densa y se encuentra firmemente unida al sustrato de C/C_f. El recubrimiento YAS-GNP está formado por el apilamiento de lamelas y una fase oscura puede percibirse entre las
- 30 lamelas aplanadas, que se puede relacionar, como en el recubrimiento descrito en el Ejemplo 1, con la presencia de nanoplaquetas de grafeno.

REIVINDICACIONES

1. Un material híbrido, caracterizado porque comprende:
 - un material de relleno basado en grafeno
 - y un vidrio o un vitrocerámico
- 5 y dicho material híbrido se caracteriza porque forma un apilamiento de lamelas vítreas o vitrocerámicas, donde el material de relleno basado en grafeno
 - se orienta en paralelo a las lamelas,
 - se localiza en las intercaras entre lamelas,
 - y forma una red interconectada.
- 10
2. El material híbrido según la reivindicación 1, en el que el material de relleno basado en grafeno se selecciona de la lista que consiste en estructuras de una sola capa, de pocas capas o múltiples capas de óxido de grafeno, óxido de grafeno total o
- 15 parcialmente reducido, o grafeno.
3. El material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material de relleno basado en grafeno tiene un grosor comprendido entre 0,3 y 100 nm.
- 20
4. El material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el vidrio se selecciona de una lista que consiste en $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$, $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$, $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2$ y $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SiC-AlN-SiO}_2$, donde RE es un elemento de las tierras raras seleccionado entre La, Gd, Y y Lu.
- 25
5. El material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el vitrocerámico se selecciona de una lista que consiste en $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$, $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$, $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2$ y $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SiC-AlN-SiO}_2$, donde RE es un elemento de las tierras raras seleccionado entre La, Gd, Y y Lu.
- 30
6. El material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material de relleno basado en grafeno se encuentra en un porcentaje en volumen comprendido entre el 2 % y el 15 % con respecto al volumen final del recubrimiento híbrido.
- 35

7. El material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el vidrio o el vitrocerámico se encuentra en un porcentaje en volumen comprendido entre el 85 % y el 98 % con respecto al volumen final del recubrimiento híbrido.
- 5 8. Un sistema de recubrimiento, caracterizado porque comprende:
- un material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
 - un sustrato,
 - y, de manera opcional, una capa de adherencia localizada entre el recubrimiento híbrido y el sustrato.
- 10
9. El sistema de recubrimiento según la reivindicación anterior, en el que el sustrato se selecciona de una lista que consiste en SiC, materiales compuestos de SiC reforzados que comprenden fibras de carbono, materiales compuestos de carbono reforzados que comprenden fibras de carbono y Si₃N₄ reforzado.
- 15
10. El sistema de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que el recubrimiento tiene un grosor comprendido entre 50 µm y 500 µm.
11. El sistema de recubrimiento según la reivindicación anterior, en el que el recubrimiento tiene un grosor comprendido entre 100 µm y 200 µm.
- 20
12. El sistema de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende una capa adherente situada entre el recubrimiento híbrido y el sustrato.
- 25
13. El sistema de recubrimiento según la reivindicación anterior, en el que las capas de silicio o aleaciones basadas en Ni tales como CoNiCrAlY, NiCoCrAlTaY, NiCrAlY y NiCr y la capa adherente tienen un grosor comprendido entre 50 µm and 100 µm.
14. Un procedimiento de obtención del sistema de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, que comprende las siguientes etapas:
- 30
- a) añadir una disolución acuosa o alcohólica que comprende los precursores de un vidrio o un vitrocerámico y un dispersante a una mezcladora;
 - b) añadir una disolución acuosa o alcohólica que comprende el material de relleno basado en grafeno y un dispersante a la disolución obtenida en la etapa a);
 - 35 c) secar la mezcla homogénea obtenida en la etapa b);

- d) dispersar la mezcla de polvos obtenida en la etapa c) en agua junto con un aglomerante orgánico;
- e) obtener gránulos a partir de la disolución obtenida en la etapa d); y
- f) depositar los gránulos obtenidos en la etapa e) sobre un sustrato o una capa adherente mediante técnicas de proyección térmica.
- 5
15. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde el dispersante de la etapa a) se selecciona de una lista que consiste en un polielectrolito, un polisacárido o una combinación de los mismos.
- 10
16. El procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el dispersante de la etapa a) se encuentra en un porcentaje en peso comprendido entre el 0,5 % y el 4 % respecto a la disolución final que comprende los precursores de un vidrio o un vitrocerámico y un dispersante.
- 15
17. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que el dispersante de la etapa b) es un polielectrolito, un polisacárido, un surfactante iónico o una combinación de los mismos.
- 20
18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que el aglomerante orgánico de la etapa d) se selecciona de una lista que consiste en un polisacárido, un polialcohol o una combinación de los mismos.
- 25
19. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que el aglomerante orgánico de la etapa d) se encuentra en un porcentaje en peso entre el 3 % y el 10 % con respecto al contenido en sólidos total de la disolución.
- 30
20. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, en el que la granulación de la etapa e) se lleva a cabo mediante técnicas de secado por pulverización o de granulado por congelación.
- 35
21. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, en el que las técnicas de proyección térmica de la etapa f) se seleccionan entre proyección por plasma a presión atmosférica, proyección térmica por alta velocidad y proyección térmica por llama.

22. Un procedimiento de obtención del material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque comprende las etapas de a) a f) según la reivindicación 14 y otra etapa adicional g) de separación del recubrimiento y el sustrato.

5

23. Uso del material de la invención según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o del recubrimiento de la invención según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13 como componente o parte de componente de un sistema de protección empleado en aplicaciones aeronáuticas, aeroespaciales y nucleares.

10

24. Uso del material de la invención según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o del recubrimiento de la invención según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13 como interfase de unión en aplicaciones electrónicas y/o energéticas.

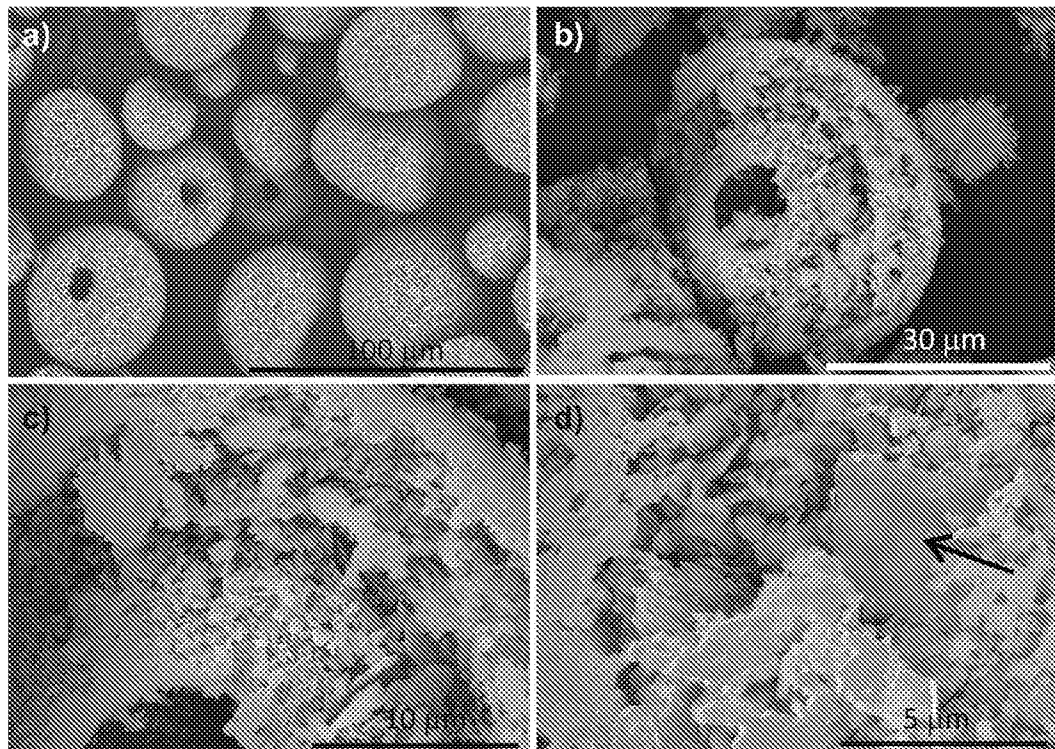


FIG. 1

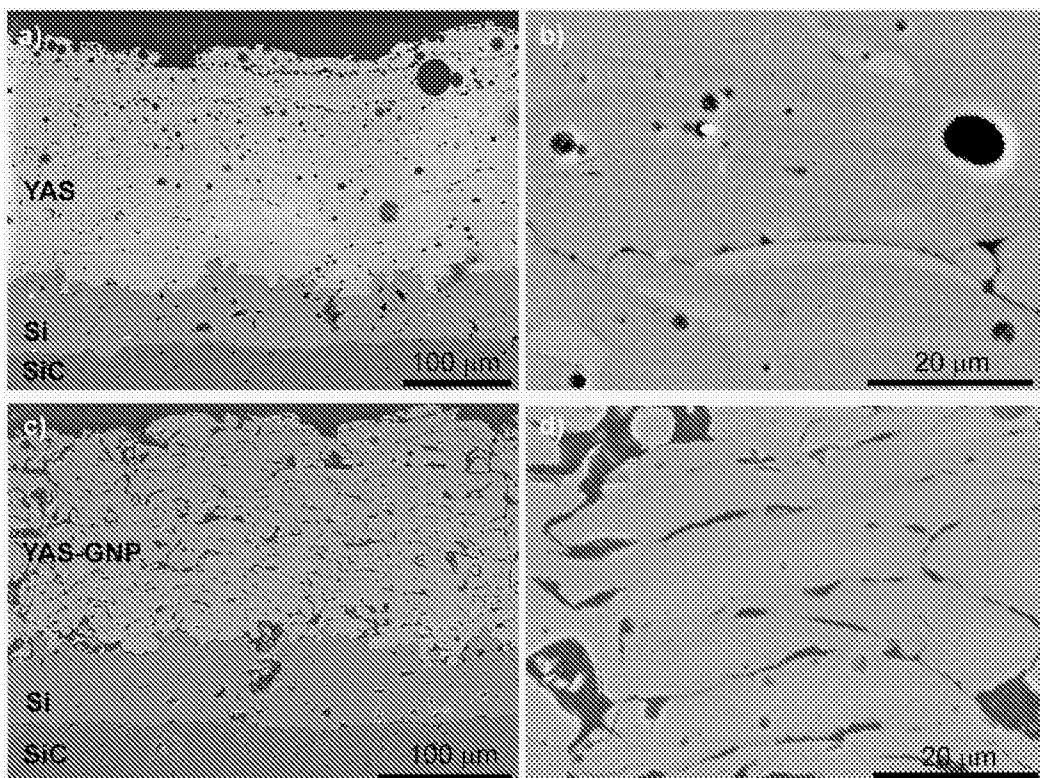


FIG. 2

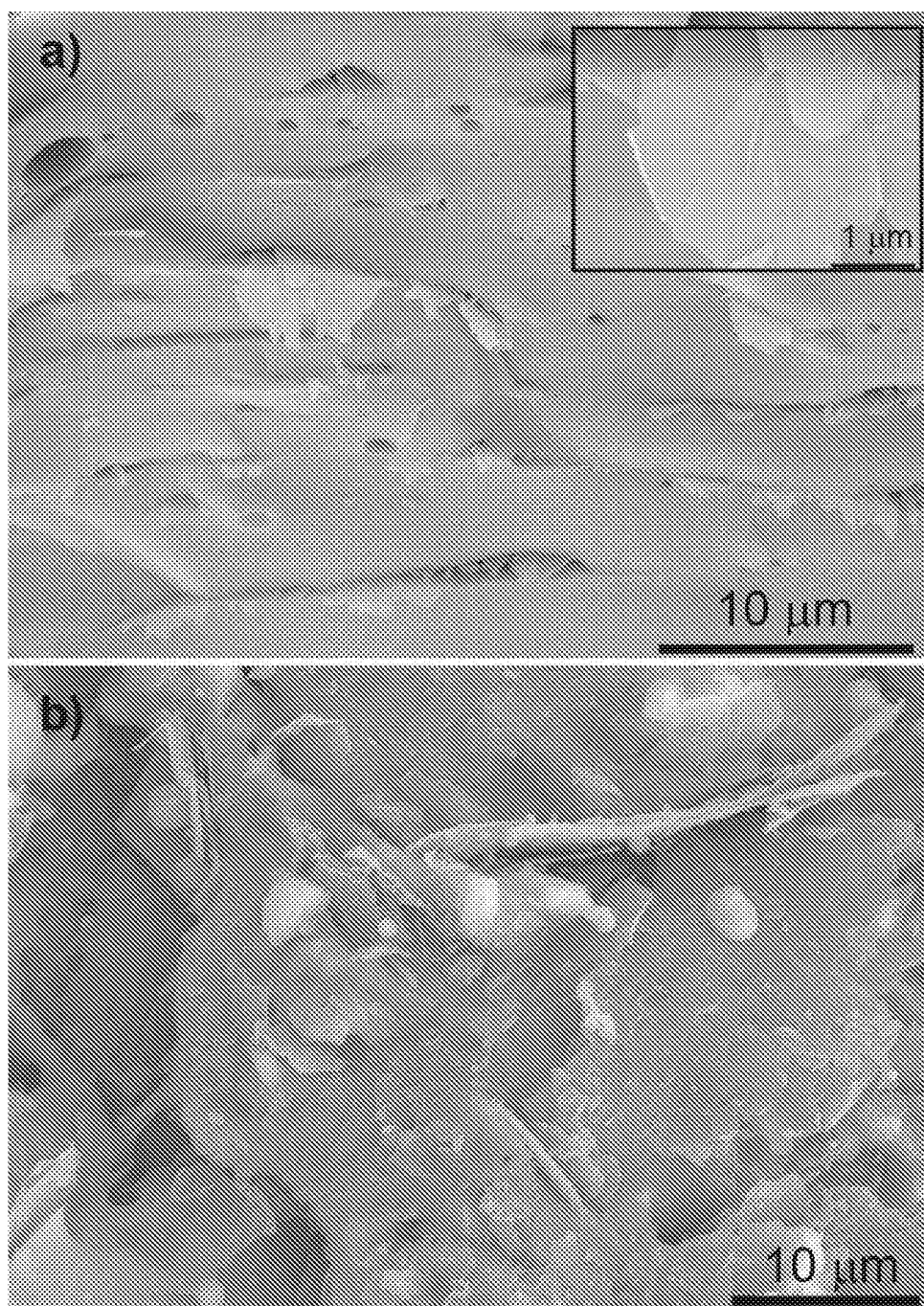


FIG. 3

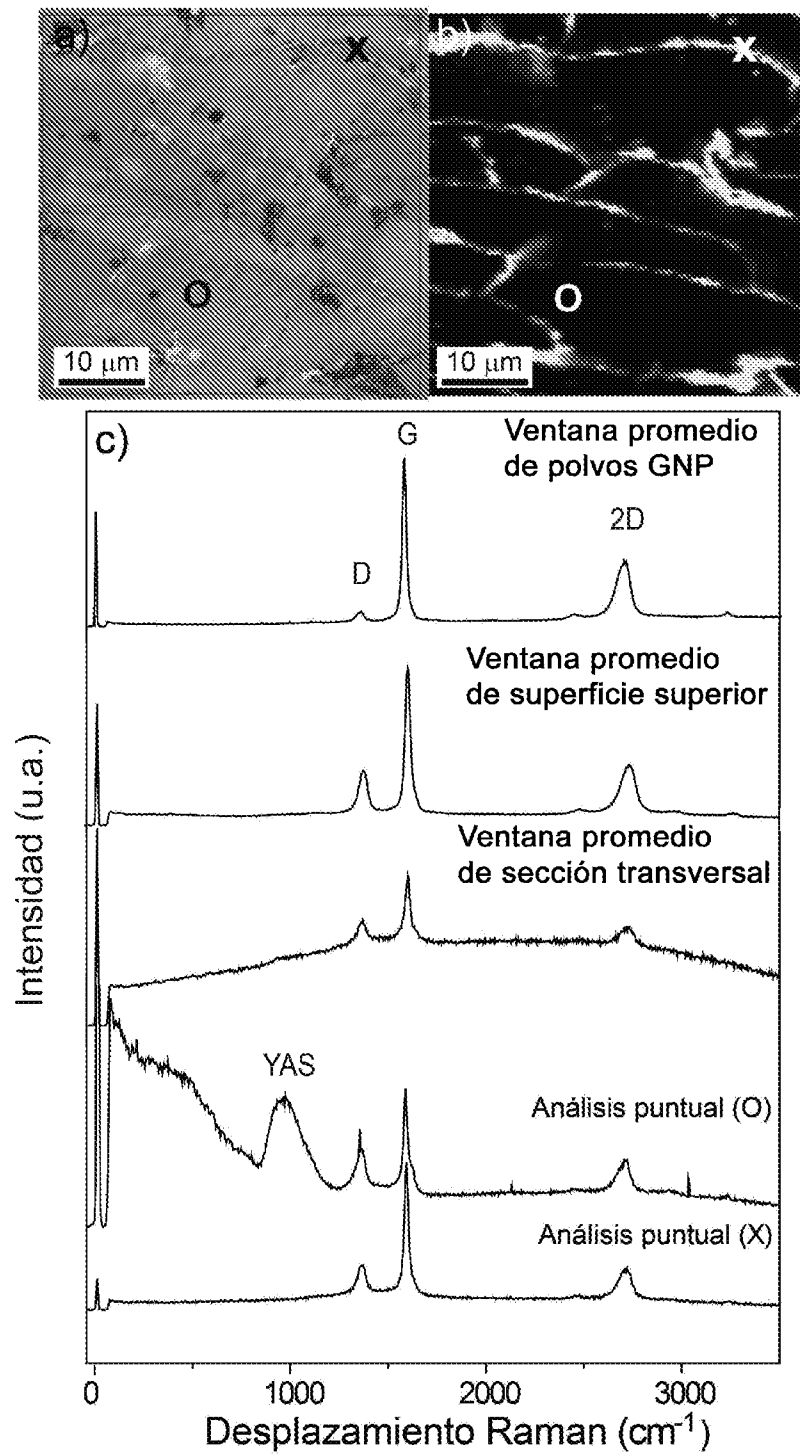


FIG. 4

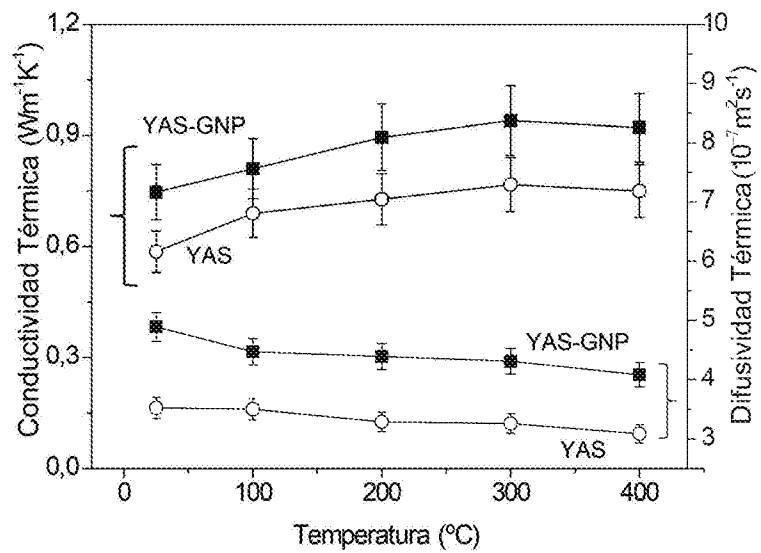


FIG. 5

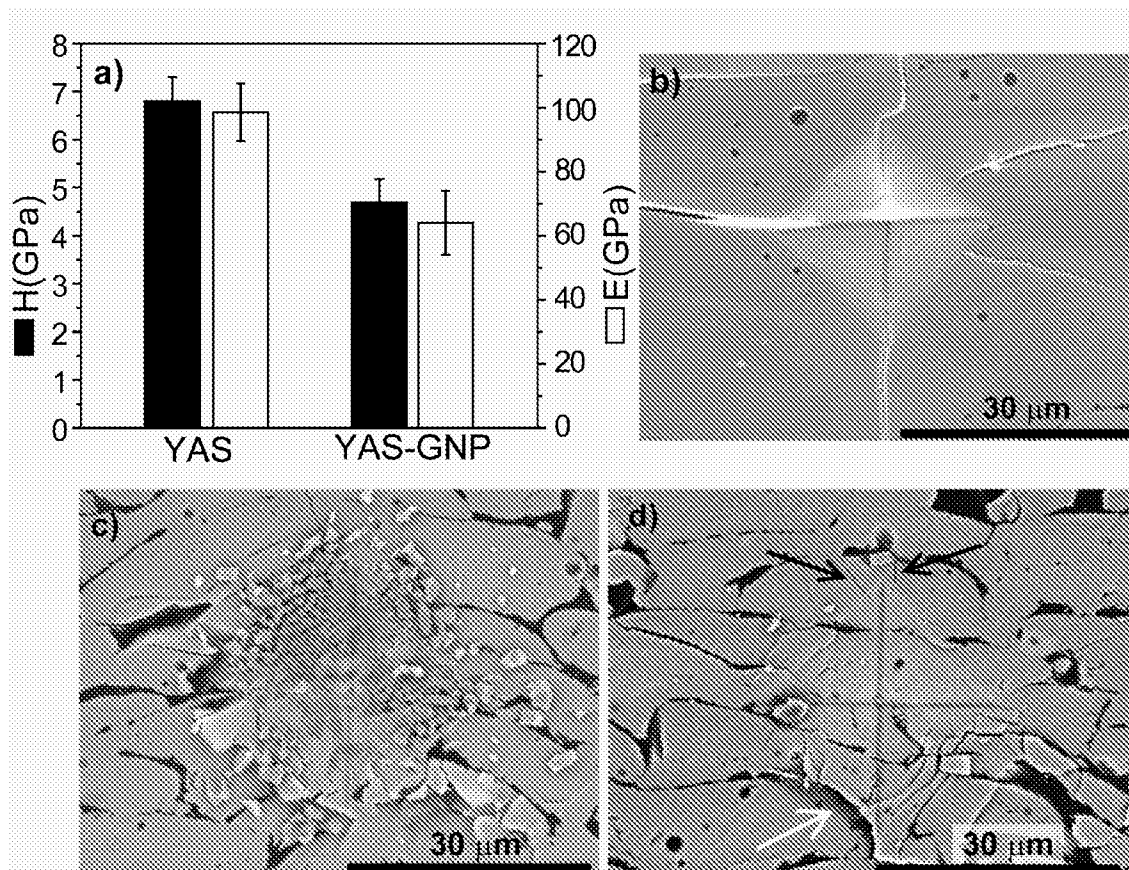


FIG 6

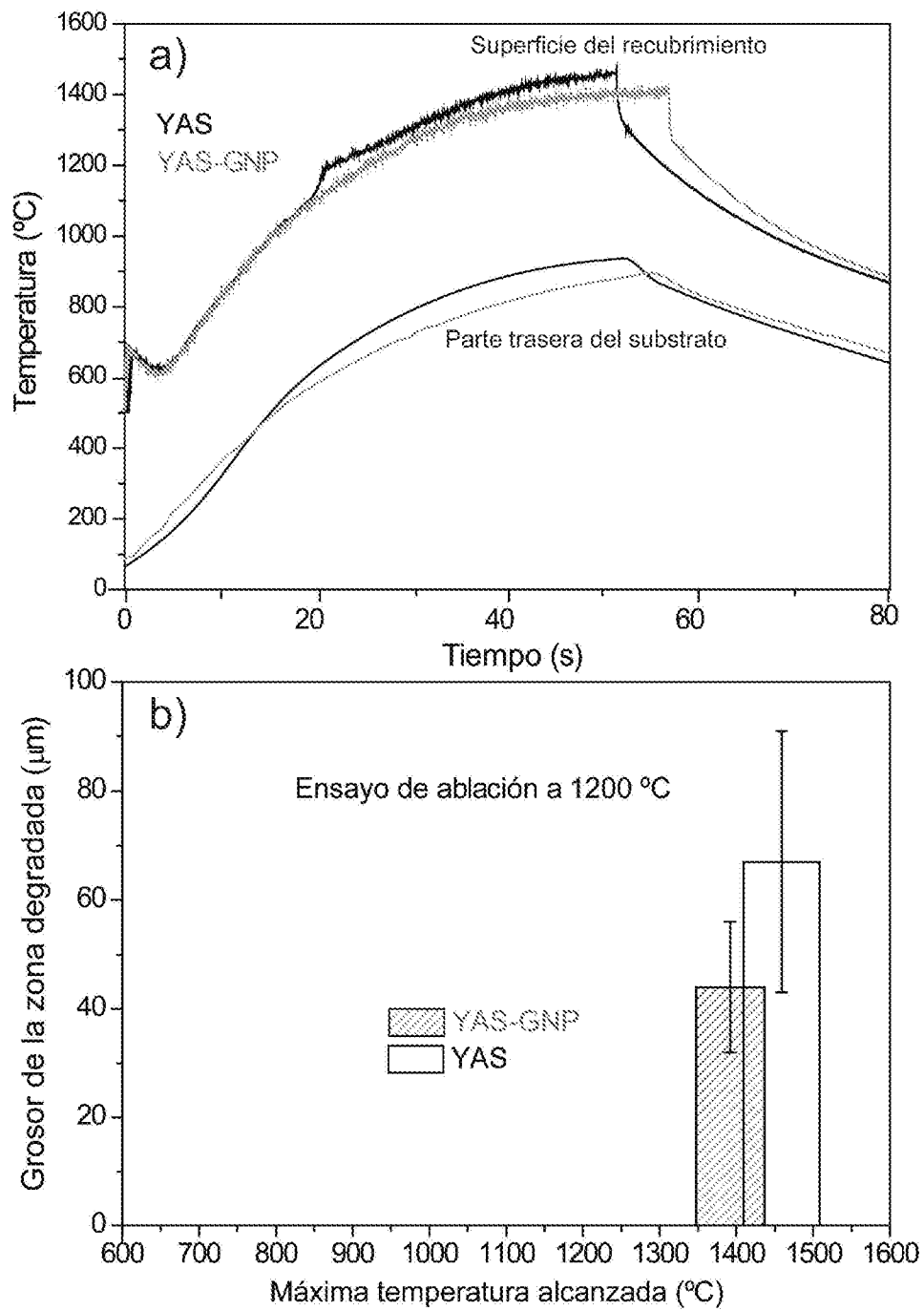


FIG. 7

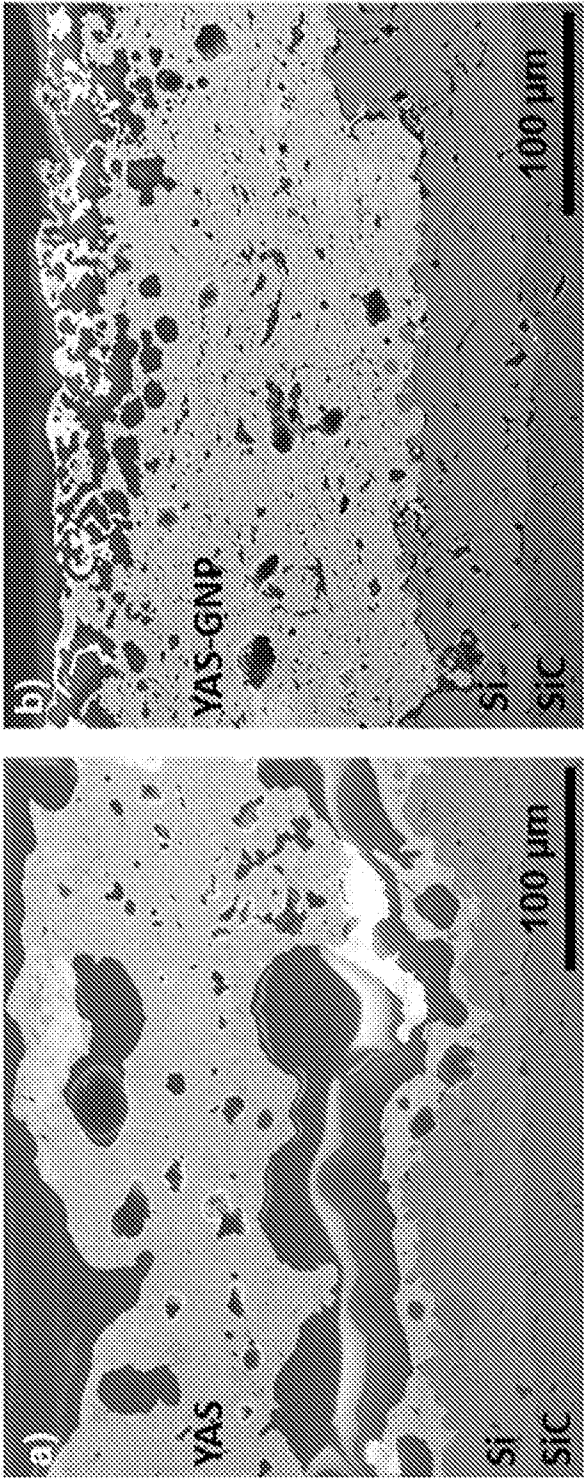


FIG. 8

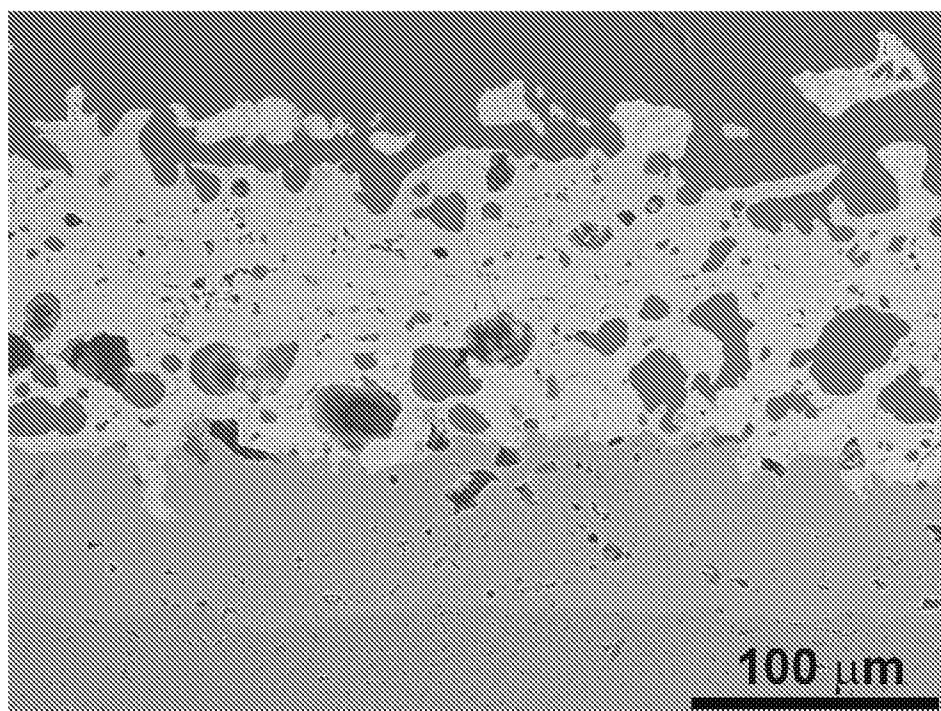


FIG. 9

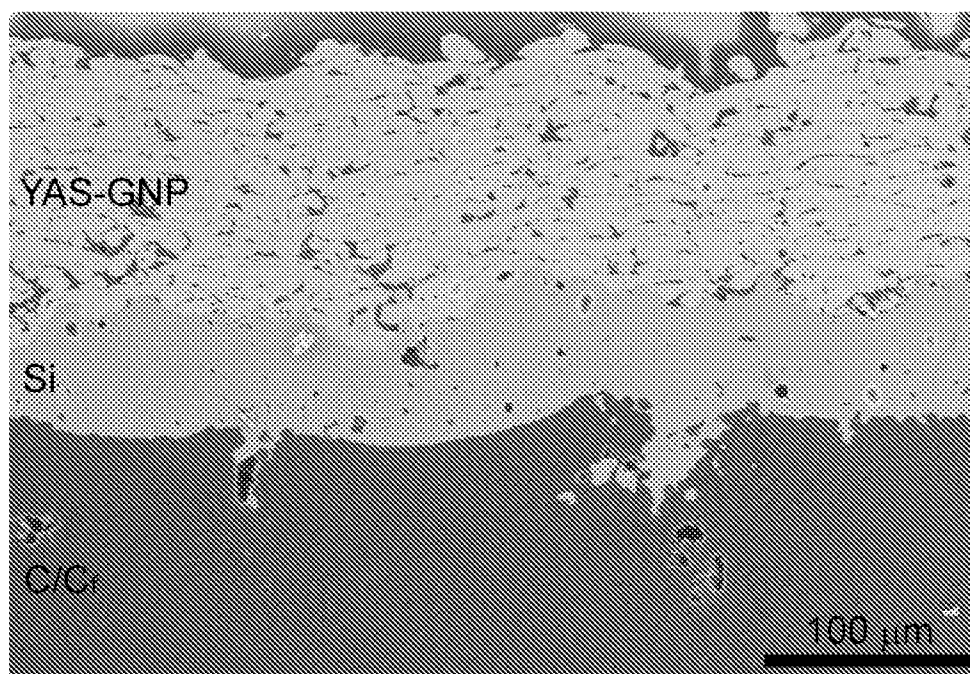


FIG. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B82B, C03C, C04B, B82Y, C01B

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

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

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	GARCIA, E., et al. Highly electrically conducting glass-graphene nanoplatelets hybrid coatings. ACS applied materials & interfaces, 29/07/2015, vol. 7, no 32, p. 17656-17662, the whole document.	1-24
A	WATCHAROTONE, Supinda, et al. Graphene-silica composite thin films as transparent conductors. Nano letters, 2007, vol. 7, no 7, p. 1888-1892; abstract, page 1889.	1-24
A	FAN, Yuchi, et al. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al ₂ O ₃ composites. Carbon, 2010, vol. 48, no 6, p. 1743-1749; paragraph 3.	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11/07/2016

Date of mailing of the international search report
(16/08/2016)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070434

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PORWAL, Harshit, et al. In situ reduction of graphene oxide nanoplatelet during spark plasma sintering of a silica matrix composite. Journal of the European Ceramic Society, 2014, vol. 34, no 14, p. 3357-3364; paragraphs 1-3.	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070434

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B1/00 (2006.01)

C03C4/00 (2006.01)

C04B35/505 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C01B31/04 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2016/070434

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

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

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
B82B, C03C, C04B, B82Y, C01B

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

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

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	GARCIA, E., et al. Highly electrically conducting glass-graphene nanoplatelets hybrid coatings. ACS applied materials & interfaces, 29/07/2015, vol. 7, no 32, p. 17656-17662, todo el documento.	1-24
A	WATCHAROTONE, Supinda, et al. Graphene-silica composite thin films as transparent conductors. Nano letters, 2007, vol. 7, no 7, p. 1888-1892; resumen, página 1889.	1-24
A	FAN, Yuchi, et al. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al ₂ O ₃ composites. Carbon, 2010, vol. 48, no 6, p. 1743-1749; apartado 3.	1-24

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
11/07/2016

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
16 de agosto de 2016 (16/08/2016)

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

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2016/070434

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	PORWAL, Harshit, et al. In situ reduction of graphene oxide nanoplatelet during spark plasma sintering of a silica matrix composite. Journal of the European Ceramic Society, 2014, vol. 34, no 14, p. 3357-3364; apartados 1-3.	1-24

CLASIFICACIONES DE INVENCION

B82B1/00 (2006.01)

C03C4/00 (2006.01)

C04B35/505 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C01B31/04 (2006.01)