

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 005**

51 Int. Cl.:
C22C 29/16 (2006.01)
C22C 29/12 (2006.01)
B24D 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07789413 .7**
96 Fecha de presentación: **08.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2047006**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.04.2009**

54 Título: **MATERIALES COMPUESTOS ULTRADUROS.**

30 Prioridad:
09.06.2006 ZA 200604765

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.01.2012

73 Titular/es:
ELEMENT SIX (PRODUCTION) (PTY) LTD.
DEBID ROAD
NUFFIELD 1559 SPRINGS, ZA

72 Inventor/es:
CAN, Antionette;
DAVIES, Geoffrey John;
MOCHUBELE, Anna Emela y
MYBURGH, Johannes Lodewikus

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 372 005 T3

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

DESCRIPCIÓN

Materiales compuestos ultraduros

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a materiales compuestos ultraduros

5 Los materiales compuestos ultraduros, típicamente en forma de compactos abrasivos, se usan ampliamente en corte, molienda, trituración, perforación y otras operaciones abrasivas. Estos contienen generalmente partículas abrasivas ultraduras dispersadas en una matriz de segunda fase. La matriz puede ser metálica o cerámica o un compuesto a base de cerámica y metal. Las partículas abrasivas ultraduras pueden ser diamante, nitruro de boro cúbico (cBN), carburo de silicio o nitruro de silicio y similares. Estas partículas pueden unirse entre sí durante el
10 proceso de fabricación del compacto a alta presión y alta temperatura usado generalmente, formando una masa policristalina, o pueden unirse mediante el material o materiales de la matriz de segunda fase para formar una masa policristalina. Dichos cuerpos se conocen generalmente como diamante policristalino (PCD), o nitruro de boro cúbico policristalino (PCBN), donde contienen diamante o cBN como partículas ultraduras, respectivamente.

15 La solicitud PCT WO2006/032984 divulga un procedimiento de fabricación de un elemento abrasivo policristalino, que incluye las etapas de proporcionar una pluralidad de partículas abrasivas ultraduras que tienen superficies vitreófilas, recubrir las partículas abrasivas ultraduras con un material precursor de matriz, tratar las partículas abrasivas ultraduras recubiertas para hacerlas adecuadas para el sinterizado, preferentemente para convertir el material precursor de matriz en un óxido, nitruro, carburo, oxinitruro, oxicarburo o carbonitruro del material precursor de matriz, o una forma elemental del material precursor de matriz, o combinaciones de las mismas, y consolidar y
20 sinterizar las partículas abrasivas ultraduras recubiertas a una presión y temperatura a las cuales son cristalográfica o termodinámicamente estables. De esta manera se preparan materiales compuestos policristalinos ultraduros que tienen partículas ultraduras dispersadas de forma homogénea en materiales de matriz de grano fino, sub-micrométrico y nanométrico.

25 Los elementos abrasivos ultraduros típicamente comprenden una masa de materiales particulados ultraduros de cualquier tamaño o distribución de tamaño menor de aproximadamente varios cientos de micrómetros, hasta e incluyendo tamaños sub-micrométrico y nanométrico (partículas por debajo de 0,1 micrómetros es decir 100 nm), que se dispersan bien en una matriz continua hecha de cerámica oxidada de grano extremadamente fino, cerámica no oxidada, compuestos a base de cerámica y metal o combinaciones de estas clases de materiales.

30 El documento EP 0 698 447 divulga otro enfoque para la generación de materiales compuestos ultraduros, mediante el cual la matriz se genera mediante la pirólisis de precursores poliméricos organometálicos, tal como pirólisis de polisilazanos polimerizados. Esto tiene una utilidad particular para la generación de compuestos ultraduros derivados de diamante y/o cBN donde las matrices de cerámica se seleccionan entre carburo de silicio, nitruro de silicio, carbonitruro de silicio, dióxido de silicio, carburo de boro, nitruro de aluminio, carburo de tungsteno, nitruro de titanio y carburo de titanio.

35 Es deseable que los compuestos ultraduros sean optimizables respecto a sus propiedades mecánicas y su rendimiento en aplicaciones. En particular se desea un rendimiento superior en aplicaciones relacionadas con el desgaste tales como maquinado de materiales duros de maquinar y perforación de rocas.

Resumen de la invención

40 De acuerdo con la invención que se da en las reivindicaciones, se proporciona un material compuesto ultraduro que comprende partículas ultraduras de diamante o nitruro de boro cúbico o una combinación de los mismos, dispersadas en un material de matriz de tamaño de grano nanométrico que comprende nitruro de cromo (CrN o Cr₂N), nitruro de titanio (TiN), nitruro de tántalo (TaN o Ta₃N₅), nitruro de niobio (NbN), nitruro de vanadio (VN), nitruro de zirconio (ZrN), nitruro de hafnio (HfN), nitruro de silicio (Si₃N₄), dióxido de silicio (SiO₂), carburo de titanio (TiC), carburo de tántalo (TaC o Ta₂C), carburo de niobio (NbC), carburo de vanadio (VC), carburo de zirconio (ZrC),
45 carburo de hafnio (HfC), carburo de silicio (SiC), óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de zirconio (ZrO₂) o combinaciones de los mismos, en el que el tamaño de grano promedio del material de matriz está en 30 nm del tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch para el material de matriz.

50 También se divulga un procedimiento de producción de un material compuesto abrasivo ultraduro que incluye las etapas de proporcionar una fuente de partículas ultraduras, poner en contacto a las partículas ultraduras con un material precursor de matriz de tamaño de grano nanométrico para formar un volumen de reacción, y consolidar y sinterizar el volumen de reacción a una presión y una temperatura a las que las partículas ultraduras son cristalográfica o termodinámicamente estables, caracterizado por que el tamaño de grano promedio del material precursor de matriz es tal que proporciona un material de matriz que tiene un tamaño de grano promedio que está en 30 nm del tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch para el material de matriz.

55 El tamaño de grano promedio del material de matriz está preferentemente en 20 nm o, más preferentemente, en 10 nm de, y de la forma más preferible en o cerca de (lo más cerca que sea prácticamente posible) el tamaño de grano

de desviación de la ley de Hall-Petch para el material de matriz.

5 El material compuesto ultraduro de la invención comprende partículas de diamante y/o cBN micrométricas o sub-micrométricas dispersadas en un material de matriz de tamaño de grano nanométrico que comprende nitruro de cromo (CrN o Cr₂N), nitruro de titanio (TiN), nitruro de tántalo (TaN o Ta₃N₅), nitruro de niobio (NbN), nitruro de vanadio (VN), nitruro de zirconio (ZrN), nitruro de hafnio (HfN), nitruro de silicio (Si₃N₄), dióxido de silicio (SiO₂), carburo de titanio (TiC), carburo de tántalo (TaC o Ta₂C), carburo de niobio (NbC), carburo de vanadio (VC), carburo de zirconio (ZrC), carburo de hafnio (HfC), carburo de silicio (SiC), óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de zirconio (ZrO₂) o combinaciones de los mismos.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

10 Los materiales compuestos ultraduros de la invención, típicamente formados como cuerpos abrasivos policristalinos, también denominados como elementos abrasivos policristalinos, se usan como herramientas de corte para torneado, molienda y afilado, cuchillas de barrenado, cerámica y metal, piezas de repuesto y similares. La invención se refiere particularmente al diseño a medida del tamaño de grano promedio del material de matriz de los materiales compuestos, de modo que las mejoras esperadas en propiedades y comportamiento en aplicaciones como resultado
15 del mismo puedan explotarse.

La invención aprovecha los procedimientos de fabricación de materiales compuestos abrasivos ultraduros descritos en la solicitud PCT WO2006/032984 y el documento EP 0 698 447, que se optimizan de acuerdo con la presente invención.

20 En particular el tamaño de grano de los materiales de matriz, y preferentemente también la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre las partículas ultraduras y los materiales de matriz, se diseñan a medida para producir los compuestos abrasivos ultraduros de la invención.

25 Los materiales compuestos ultraduros pueden generarse mediante el sinterizado del material de matriz a alta temperatura y presión. En estas condiciones tanto las partículas como la matriz alcanzan un equilibrio plástico y elástico entre sí después del sinterizado y, por lo tanto, habrá una ausencia de tensión local, siempre que las condiciones de alta temperatura y presión se mantengan.

Al refrigerar a temperatura ambiente, sin embargo, las diferencias en el coeficiente de expansión térmica entre las partículas ultraduras y la matriz generarán tensiones locales en la escala de la microestructura de la partícula y la matriz.

30 Se sabe en la bibliografía que la tensión por diferencia de expansión térmica, σ_T dentro de una única partícula esférica en una matriz infinita puede expresarse mediante la fórmula de Selsing, (J. Selsing; "Internal Stresses in Ceramics"; J. Am. Ceram. Soc, 1961, vol. 44, p 419.):

$$\sigma_T = \Delta\alpha\Delta T / \Gamma \dots\dots\dots(1)$$

en la que

$$\Delta\alpha = \alpha_p - \alpha_m \dots\dots\dots(2)$$

35 que es la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre la partícula α_p y la matriz, α_m ; donde

$$\Delta T = T_{pl} - T_{room} \dots\dots\dots(3)$$

que es la diferencia entre la temperatura de transición plástica, elástica de la matriz, T_{pl} y temperatura ambiente, T_{room} ; y donde

$$\Gamma = (1 + \nu_m) / 2E_m + (1 - 2\nu_p) / E_p \dots\dots\dots(4)$$

40 en la que ν es la relación de Poisson, E es el módulo de Young, y los subíndices m y p indican matriz y partícula, respectivamente.

Las distribuciones de tensión tangencial, σ_{Tt} , y radial, σ_{Tr} , en la matriz alrededor de la partícula pueden venir dadas por:

$$\sigma_n = -(\sigma_T / 2)(r_p / x)^3 \dots\dots\dots(5)$$

y

$$\sigma_{Tr} = \sigma_T (r_p / x)^3 \dots\dots\dots(6)$$

en la que r_p indica el radio de la partícula y x es la distancia radial desde la partícula.

5 En el caso en el que α_m es mayor que α_p , las tensiones térmicas promedio son compresivas en las partículas y de tracción en la matriz, como se ilustra en la figura 1 de los dibujos adjuntos.

El modelo de Seising, fórmulas (1) a (6), indica que las tensiones internas locales en un material compuesto, hecho de partículas distribuidas en una matriz continua, debe depender del sentido y la magnitud de la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre las partículas y la matriz. Cuanto mayor sea la diferencia de expansión térmica, mayores serán las distribuciones de tensión esperadas en la escala de la partícula dura, la microestructura de la matriz. Se espera, por lo tanto, que las propiedades mecánicas y los mecanismos de fractura de un material compuesto pueda resultar, por lo tanto, significativamente afectado por, y depender de, los coeficientes de expansión térmica relativos del material de partícula dura y el material de matriz continua. Un modelo particular de esto sería para el caso ilustrado en la figura 1 donde partículas ultraduras de bajo coeficiente de expansión térmica se distribuyen en una matriz continua de tamaño de grano nanométrico de mayor coeficiente de expansión térmica. Nótese que las partículas ultraduras están sometidas a compresión, como se ilustra mediante las flechas en la partícula A, y que hay tensiones de tracción en la matriz alrededor de cada partícula, σ_{Tens} . La tensión de compresión sobre las partículas debe inhibir teóricamente la transmisión de grietas por las partículas. Las tensiones de tracción en o cerca de la interfaz de las partículas con la matriz deben, sin embargo, atraer el paso de grietas. Este modelo indica, por lo tanto, que un modo de fractura dominante para compuestos de este tipo puede ser muy bien una fractura en la matriz, que sigue una trayectoria alrededor de las partículas ultraduras, es decir fractura intergranular. El desvío de las grietas alrededor de las partículas duras puede considerarse muy bien como un mecanismo de endurecimiento.

En la figura 1, **B** a **C** representa una trayectoria de grieta en la matriz que sigue tensiones de tracción tangenciales cerca de, o en, las interfaces de partícula y matriz. En tal caso, la resistencia del compuesto dependería, por lo tanto, de la capacidad de la matriz para resistir el paso de grietas. La capacidad de la matriz para resistir el paso de grietas depende de la resistencia intrínseca del material de matriz. Por lo tanto, para cada material compuesto ultraduro el compuesto más resistente estará donde la resistencia del material de matriz está en un máximo.

Las propiedades mecánicas, en particular la resistencia, de materiales policristalinos dependen del tamaño de grano de los materiales. Para los materiales más típicos la relación entre la tensión de flujo, σ_f , y el tamaño de grano viene dada por la relación empírica de Hall-Petch ^{[2][3][4][5]}:

$$\sigma_f = \sigma_0 + k(d)^{-1/2} \dots\dots\dots(7)$$

en la que σ_0 es una tensión de fricción reticular por debajo de la cual las dislocaciones no se moverán en el material en ausencia de límites de grano, k una constante (positiva) del material y d es el diámetro de grano. Esta ecuación implica que cualquier disminución del tamaño de grano debe aumentar la resistencia al flujo. Numerosos investigadores han descrito resistencias muy altas y comportamiento de Hall-Petch asociado en materiales, a medida que el tamaño de grano se aproxima y se convierte en nanométrico (menos de 100 nm). Para materiales en los que la resistencia muestra una dependencia de Hall-Petch con tamaño de grano, también se espera que la dureza venga dada por una ecuación similar. Esto se ha demostrado en diagramas empíricos de dureza frente a $1/d^{1/2}$ para muchos materiales. Típicamente cuando la dureza se representa frente a $1/d^{1/2}$, se genera una línea recta de pendiente positiva k .

Sin embargo, la relación de Hall-Petch empírica ha demostrado romperse para algunos materiales para tamaños de grano lo suficientemente finos donde el diagrama muestra una desviación de la relación lineal y puede incluso asumir una posterior pendiente negativa para tamaños de grano muy finos ^{[5][6]}. Para muchos materiales esta transición de endurecimiento de tamaño de grano a blandura de tamaño de grano, llamada comportamiento de Hall-Petch "inverso", se observa a un tamaño de grano crítico. Esto implica que las propiedades mecánicas son dominadas progresivamente por el comportamiento de los límites de grano en su respuesta a la tensión en oposición a las propiedades mecánicas en masa de los propios granos ^{[5][6]}. Para muchos materiales, se ha observado que este "ablandamiento" del material para tamaños de grano menores que el valor crítico se produce a tamaños de grano en la escala nanométrica (menos de 100 nm), típicamente en la región de varias a unas pocas decenas de nanómetros ^[7]. Este tamaño puede denominarse como "el punto de desviación de la ley de Hall-Petch". La figura 2 de los dibujos adjuntos es una representación esquemática de un diagrama de Hall-Petch para una cerámica de

tamaño de grano nanométrico típica, que muestra el tamaño de grano crítico de desviación de la ley de Hall-Petch, d_c , [5].

5 Implicito en las observaciones de diagramas de Hall-Petch empíricos, por lo tanto, está que la versión más resistente, más dura del material particular que está siendo considerada en función del tamaño de grano será ese material con un tamaño de grano promedio lo más cercano posible al tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch, (d_c en la figura 2).

La presente invención proporciona un medio de apelar a la relación empírica de Hall-Petch y modelos de Seising que relacionan la diferencia de expansión térmica con tensiones y los aplica en la producción de materiales compuestos ultraduros.

10 En cada material compuesto ultraduro deseado, donde las partículas ultraduras son diamante, cBN o una combinación de estos materiales, y el material de matriz comprende nitruro de cromo (CrN o Cr₂N), nitruro de titanio (TiN), nitruro de tántalo (TaN o Ta₃N₅), nitruro de niobio (NbN), nitruro de vanadio (VN), nitruro de zirconio (ZrN), nitruro de hafnio (HfN), nitruro de silicio (Si₃N₄), dióxido de silicio (SiO₂), carburo de titanio (TiC), carburo de tántalo (TaC o Ta₂C), carburo de niobio (NbC), carburo de vanadio (VC), carburo de zirconio (ZrC), carburo de hafnio (HfC),
 15 carburo de silicio (SiC), óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de zirconio (ZrO₂) o combinaciones de los mismos, el tamaño de grano promedio de la matriz se selecciona para ser lo más cercano posible al tamaño de grano crítico de desviación de la ley de Hall-Petch determinado empíricamente del material de matriz particular. Al hacer esto, se cree que las propiedades mecánicas del compuesto se optimizan, mientras que todos los demás aspectos de la composición y la estructura se mantienen constantes, tal como tamaño de partícula ultradura y distribución de
 20 tamaño, relación de partícula ultradura/volumen de la matriz, grado de homogeneidad de partícula ultradura con respecto a la matriz y estructura y propiedades interfaciales de partícula ultradura / matriz.

Por consiguiente, los materiales compuestos ultraduros de la invención están constituidos por partículas ultraduras distribuidas en matrices de tamaño de grano fino o nanométrico, con lo cual el tamaño de grano promedio del material de matriz está organizado para estar en o cerca del tamaño de grano crítico de desviación de la ley de Hall-Petch para el material de matriz particular seleccionado, donde el ablandamiento de grano para ese material puede observarse o se espera que se observe para tamaños de grano más finos. Para la mayoría de los materiales de matriz apropiados conocidos esto se producirá para tamaños de grano en el intervalo nanométrico, típicamente en el intervalo de 5 a 100 nm o cerca de ese intervalo.

30 Por consiguiente, un aspecto clave del procedimiento descrito en el presente documento es la capacidad de controlar y optimizar el tamaño de grano nanométrico de la matriz incluyendo controlar los materiales precursores de matriz y, al hacer esto, optimizarlo con respecto a maximizar la resistencia en función del tamaño de grano. Por lo tanto, para cada tipo de material de matriz seleccionado, su resistencia puede maximizarse para soportar mejor las tensiones de tracción fijadas en virtud de su diferencia de expansión térmica con las partículas ultraduras.

35 Una realización particular de la solicitud PCT WO2006/032984 es un material compuesto ultraduro constituido por partículas de cBN de tamaño micrométrico o sub-micrométrico en una matriz de nitruro de titanio (TiN) de tamaño de grano nanométrico. Puede observarse a partir de la Tabla 1 que el TiN tiene un gran coeficiente de expansión térmica de aproximadamente $9,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y, por lo tanto, la diferencia de expansión térmica entre cBN como partícula ultradura y TiN como material de matriz, a $8,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, es muy grande. Se esperaría, por lo tanto, que se produjeran grandes tensiones por diferencia de expansión térmica en este tipo de material. Las tensiones residuales resultantes en dicho material podrían ser tales que causaran la formación de microgrietas en la matriz, si la matriz fuera tal que resultara insuficientemente fuerte para resistir a la propagación de grietas.

TABLA 1

Material	Coeficiente de expansión térmica α (10^{-6} K^{-1})	Clase de cerámica	m(matriz) p(partícula ultradura)	$-\alpha$ Diamante (10^{-6} K^{-1})	$-\alpha$. cBN (10^{-6} K^{-1})
Cr ₃ C ₂	10,3	Carburo	m	9,8	9,3
NbN	10,1	B1 nitruro	m	9,6	9,1
ZrO ₂	10,0	Óxido	m	9,5	9,0
TiN	9,4	B1 nitruro	m	8,9	8,4
Al ₂ O ₃	8,3	Óxido	m	7,8	7,3
VN	8,1	B1 nitruro	m	7,6	7,1
Mo ₂ C	7,8	Carburo	m	7,3	6,8
TiC	7,4	B1 carburo	m	6,9	6,4
VC	7,3	B1 carburo	m	6,8	6,3
ZrN	7,2	B1 nitruro	m	6,7	6,2
NbC	7,2	B1 carburo	m	6,7	6,2
HfN	6,9	B1 nitruro	m	6,4	5,9

(cont)

HfC	6,9	B1 carburo	m	6,4	5,9
ZrC	6,7	B1 carburo	m	6,2	5,7
TaC	6,3	B1 carburo	m	5,8	5,3
WC	6,0	Carburo	m y p	5,5	5,0
AlN	5,7	Nitruro	m	5,2	4,7
B ₄ C	4,5	Carburo	p	4,0	3,5
SiC	4,4	Carburo	m y p	3,9	3,4
TaN	3,6	B1 nitruro	m	3,1	2,6
Si ₃ N ₄	3,2	Nitruro	m y p	2,7	2,2
CrN	2,3	B1 nitruro	m	1,8	1,3
cBN	1,0		p	0,5	0
Diamante	0,5		p	0	-0,5

H. Conrad et al., en la referencia ^[7] revisaron la bibliografía referente a la relación empírica de dureza y tamaño de grano para nitruro de titanio (TiN). Concluyen que la dureza y la resistencia aumenta con una reducción del tamaño de grano (d) en el intervalo nanométrico y que se produce un máximo cuando $d = 50$ nm. A medida que el tamaño de grano se vuelve más pequeño que este valor un ablandamiento observado del material es evidente. Por lo tanto, el valor crítico del tamaño de grano d_c , para la desviación de la ley de Hall-Petch en TiN es de 50 nm. Por lo tanto, un máximo de resistencia y dureza para TiN se produce a un tamaño de grano de 50 nm, o cercano a este valor.

Una realización preferida de la presente invención es, por lo tanto, materiales compuestos ultraduros hechos de cBN en una matriz nanométrica de nitruro de titanio, con lo cual el tamaño de grano promedio de nitruro de titanio está entre 20 y 80 nm. Una realización más preferida es donde para dichos materiales el tamaño de grano de la matriz de TiN está entre 30 y 70 nm. Una realización aún más preferida es donde el tamaño de grano de la matriz está entre 40 y 60 nm. La realización más deseable es donde el tamaño de grano promedio de la matriz de TiN es de 50 nm o lo más cercano prácticamente posible a este valor. De esta manera, se espera que las propiedades mecánicas de materiales compuestos en base a cBN en matrices de nitruro de titanio y su posterior comportamiento en aplicaciones abrasivas mejoren enormemente haciendo que el tamaño de grano de la matriz de TiN esté lo más cercano prácticamente posible a 50 nm.

Otra realización de la solicitud PCT WO2006/032984 es diamante micrométrico o sub-micrométrico en una matriz de TiN de tamaño nanométrico. La diferencia de expansión térmica entre el diamante y TiN, a $8,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Tabla 1), es aún mayor que entre cBN y TiN. Por lo tanto, se esperaría que la optimización del tamaño de grano nanométrico de la matriz de TiN para que esté cerca de 50 nm fuera aún más ventajosa para las propiedades mecánicas en el caso de compuestos ultraduros de diamante en base a diamante como el material particulado ultraduro.

Por consiguiente, otra realización preferida más de la presente invención es, por lo tanto, materiales compuestos ultraduros hechos de diamante en una matriz nanométrica de nitruro de titanio, con lo cual el tamaño de grano promedio de nitruro de titanio esté entre 20 y 80 nm, preferentemente entre 30 y 70 nm, más preferentemente entre 40 y 70 nm, y de la forma más preferible lo más cercano prácticamente posible a 50 nm.

Los diagramas de Hall-Petch empíricos detallados y los datos no están actualmente disponibles para todos los materiales descritos en la solicitud PCT WO2006/032984 y el documento EP 0 698 447, o aquellos enumerados en la Tabla 1. Sin embargo, la referencia ^[7] proporciona información de revisión para varios metales, compuestos intermetálicos y un carburo importante específico, concretamente carburo de tungsteno (WC). En este artículo se da que la desviación de la ley de Hall-Petch, d_c para WC es cercana a 10 nm.

La invención se describirá con más detalle en referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Se usó el procedimiento como se enseña en la solicitud PCT WO2006/32984 para preparar un material compuesto ultraduro que comprende el 85% en peso de nitruro de boro cúbico de tamaño de grano promedio de 1 micrómetro en un 15% en peso de matriz de nitruro de titanio continua. Específicamente, el cBN de 1 micrómetro se recubrió en titanios amorfos, micro-porosos, TiO₂ mediante el procedimiento de sol-gel usando iso-propóxido de titanio, Ti(OC₃H₇)₄. Después de secar en un horno de vacío a 60°C durante 24 horas, el polvo de cBN recubierto se calentó en un chorro de amoniaco seco durante 5 horas a 1000°C. Se usó una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. No se empleó específicamente ningún calcinado intermedio para cristalizar el recubrimiento de titanio. El tratamiento térmico en amoniaco convertía al recubrimiento de TiO₂ amorfo directamente en nitruro de titanio nanocristalino, TiN. Esto se confirmó usando análisis por difracción de rayos X, DRX. El cBN recubierto con nitruro de titanio se colocó a continuación en un aparato con una cinta a alta presión y se sometió a prensado en caliente a alta presión, a una temperatura de aproximadamente 1400°C durante aproximadamente 20 minutos y una presión de aproximadamente 5,5 GPa. Este tratamiento hizo que el recubrimiento de TiN se sinterizara y se produjera un cBN completamente denso en un material compuesto de matriz de TiN continua. La pieza sinterizada de material se

analizó a continuación también usando difracción de rayos X.

El tamaño de grano del recubrimiento de TiN sobre las partículas de cBN después del tratamiento térmico con amoníaco y la matriz de TiN completamente sinterizada después del prensado en caliente a alta presión se determinó a continuación usando la fórmula de Scherrer bien conocida según se aplica al principio de picos de difracción de rayos X para TiN que aparecen entre 35° y 45° (2θ) para TiN cúbico.

La fórmula de Scherrer puede escribirse:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots(8)$$

en la que D es el tamaño de los cristalitas (nm); λ la longitud de onda de rayos X (en estos experimentos se usó Cu);

θ es el ángulo de difracción; k la constante de Scherrer y β en este caso es igual a $\sqrt{\beta_i^2 - \beta_o^2}$, con β_i la integral medida o la anchura a media altura del pico de la muestra, y β_o la integral medida o la media altura del pico de un patrón. El valor de k usado era de 0,9.

β_o se determina habitualmente usando polvos bien templados para eliminar o reducir el ensanchamiento de picos causado por tensión cristalina. β_o se tomó de un polvo con un tamaño de partícula micrométrico de TiN disponible en el mercado tratado térmicamente a 1200°C durante 3 horas.

Usando este enfoque, el tamaño de grano determinado para el recubrimiento de TiN sobre las partículas de cBN era de 20,2 nm. El tamaño de grano determinado para la matriz de TiN sinterizada era de 39,6 nm. Como se espera a partir de la teoría y la práctica de sinterizado, se produjo cierto crecimiento de grano durante el sinterizado y el tamaño de grano promedio había aumentado de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 nm. El procedimiento de Scherrer para estimar tamaños de grano muy finos depende del ensanchamiento de líneas de difracción de rayos X en virtud a tamaños de grano o de partícula muy finos. Hay otras fuentes de ensanchamiento de línea, tales como tensión reticular del cristal. Estas fuentes se ignoran ampliamente o se tienen de forma imperfecta en cuenta en el sencillo análisis de Scherrer. Como resultado, se considera que las estimaciones del tamaño de grano obtenidas de este modo son sub-estimaciones del auténtico tamaño de grano promedio, siendo la sub-estimación de aproximadamente el 10 al 20% en magnitud. Teniendo en cuenta este posible error, puede considerarse que el tamaño de grano promedio de la matriz es de aproximadamente 40 a 50 nm.

La veracidad de esta estimación se confirmó mediante microscopia electrónica de transmisión, MET, de una muestra especialmente afinada del compuesto que mostraba que los granos de TiN en la matriz tenían aproximadamente 50 nm de tamaño. Por lo tanto, los resultados de MET son coherentes con y confirman los experimentos de DRX.

H. Conrad, J. Narayan y K. Jung, International Journal of Refractory Metals and Harde Materials, vol 23, (2005), páginas 301 a 305,^[7] revisaron gran parte de la información empírica en la bibliografía científica concerniente al efecto del tamaño de grano sobre la dureza de TiN, con enfoque particular sobre el intervalo de tamaño de grano nanométrico. Ellos comunican que la dureza aumenta de aproximadamente 22 GPa en cristales individuales de TiN a aproximadamente 32 GPa cuando el tamaño de grano se reduce a 50 nm. Para tamaños de grano más finos que éste, el TiN muestra un ablandamiento y tiene una dureza cercana a aproximadamente 26 GPa cuando el tamaño de grano se aproxima a 10 nm. Por lo tanto, la dureza y, por asociación, la resistencia de TiN alcanza un máximo a un tamaño de grano de aproximadamente 50 nm. El punto de desviación de la ley de Hall-Petch, el tamaño de grano crítico d_c es, por lo tanto, de 50 nm para TiN. Este ejemplo proporciona, por lo tanto, un medio detallado para la generación de un material compuesto ultraduro que comprende un alto contenido (85% en peso) de cBN fino (1 μ) en una matriz de TiN de tamaño de grano nanométrico continua, donde el tamaño de grano promedio de la matriz está en o cerca del llamado tamaño crítico de desviación de la ley de Hall-Petch para este material de matriz particular, que se considera que es de aproximadamente 50 nm. Las condiciones de sinterización a alta presión particulares seleccionadas eran tales que causaban que el tamaño de grano promedio del recubrimiento de TiN sobre las partículas de cBN doblaran aproximadamente su tamaño y se aproximaran al valor de desviación de la ley de Hall-Petch de aproximadamente 50 nm cuando se formaba la matriz.

Por lo tanto, en lo que concierne a la dureza y la resistencia en función del tamaño de grano, se espera que esta matriz de TiN tenga valores máximos de dureza y resistencia, se esperaba que esta versión particular de material compuesto ultraduro mostraría un rendimiento superior cuando se ensayó en aplicaciones de desgaste abrasivo, en comparación con otros materiales compuestos ultraduros a base de cBN en los que las matrices tienen tamaños de grano significativamente mayores, tales como en los intervalos sub-micrométrico (de 100 nm a 1 μ) o micrométrico o significativamente más pequeños, tal como menos de aproximadamente 25 nm. El material producido se ensayó, por lo tanto, en comparación con otros materiales maquinando un acero muy abrasivo, difícil de maquinar usando condiciones de maquinado altamente específicas y constantes. En comparación con los materiales con matrices con tamaños de grano sub-micrométrico (de 100 nm a 1 μ) y menos de aproximadamente 25 nm, el material producido

de la manera descrita en este ejemplo, tener un tamaño de grano promedio en o cerca del valor d_c para TiN (50 nm), maquinado hasta el 50% más de volumen de acero antes de que se considerara que la geometría de la cicatriz de desgaste de la herramienta era tal que la herramienta estaba desgastada. Este superior resultado del ensayo de desgaste indicaba propiedades mecánicas superiores. Un material compuesto ultraduro de comportamiento deseado superior en una aplicación de desgaste se demostró, por lo tanto, en el presente documento en virtud a causar que el tamaño de grano de la matriz continua esté en o cerca del tamaño crítico de desviación de la ley de Hall-Petch para el material particular de esa matriz.

Ejemplo 2

Un polvo de diamante con un tamaño de grano promedio de 1 micrómetro se sometió a limpieza ácida y se recubrió con óxido de titanio nanométrico, como se enseña en el documento WO2006/032984. Este polvo se trató térmicamente a 400°C durante 3 horas en nitrógeno. A este tratamiento térmico le siguió un tratamiento térmico en un flujo de amoniaco seco a 1000°C durante 5 horas, usando una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.

El tamaño de los cristallitos se calculó usando el procedimiento de difracción de rayos X de Scherrer como se divulga en el Ejemplo 1, usando una β_0 , obtenida de un disco de silicio sinterizado como patrón, para corregir el ensanchamiento de líneas relacionado con el instrumento. El cálculo de Scherrer de la fase de TiN resultante mostró que el recubrimiento era de un tamaño de los cristallitos promedio de 26 nm. Este polvo se sinterizó a continuación en las mismas condiciones que se divulgan en el Ejemplo 1, dando como resultado diamante de aproximadamente 1 micrómetro en una matriz del 15% en peso de TiN. El tamaño de los cristallitos promedio del nitruro de titanio en el material sinterizado se estimó que era de aproximadamente 65 nm. Esto está en 16 nm de el tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch conocido para nitruro de titanio, que es de 50 nm.

Ejemplo 3

Un polvo de diamante con un tamaño de grano promedio de 1 micrómetro se sometió a limpieza ácida y se recubrió con óxido de titanio nanométrico, como se enseña en el documento WO2006/032984 y se trató térmicamente en gas N_2 como se divulga en el Ejemplo 2. Este polvo se nitruró a continuación durante 5 horas a 1100°C, usando una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Los tamaños de los cristallitos se determinaron usando el mismo procedimiento que se divulga en el Ejemplo 2. Después de la nitruración a una temperatura más alta, el tamaño de los cristallitos promedio del TiN aumentó a 31 nm. La temperatura de nitruración más alta en este ejemplo, en comparación con la del Ejemplo 2, parecía influir en el tamaño de los cristallitos final en el material sinterizado, que a 85 nm es mayor que el tamaño de los cristallitos observado en el Ejemplo 2. Esto está en 36 nm del tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch conocido para nitruro de titanio, que es de 50 nm. El material sinterizado final se diseñó para estar constituido por 1 micrómetro en TiN nanométrico al 15% en peso.

Ejemplo 4

Un polvo de diamante de 2 micrómetros se sometió a limpieza ácida en gases oxidantes para eliminar impurezas y hacer a las superficies de partícula vitreófilas como se enseña en el documento WO2006/032984. Este polvo se recubrió a continuación con TiO_2 , como se enseña en el documento WO2006/032984, se trató térmicamente como se divulga en el Ejemplo 2 y se nitruró en amoniaco a 1000°C para dar un recubrimiento de TiN al 15% en volumen. Este polvo se sinterizó a continuación a una presión de 5,5 GPa, a 1350°C durante aproximadamente 20 minutos. El tamaño de los cristallitos de nitruro de titanio se determinó usando el mismo procedimiento que se divulga en el Ejemplo 2. El tamaño de los cristallitos del nitruro de titanio nanométrico en el material sinterizado se determinó que era de 72 nm. Esto está en 23 nm del tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch conocido para nitruro de titanio, que es de 50 nm.

Ejemplo 5

Polvo de diamante de 2 micrómetros se sometió a limpieza ácida en gases oxidantes para eliminar impurezas y hacer a las superficies de partícula vitreófilas, como se enseña en el documento WO2006/032984. Este polvo se recubrió a continuación con TiO_2 , como se enseña en el documento WO2006/032984 y se nitruró en amoniaco seco a 1000°C para dar un recubrimiento de TiN al 15% en volumen. Este polvo se sinterizó a continuación a una presión de 5,5 GPa, a 1400°C durante aproximadamente 20 minutos. El tamaño de los cristallitos de nitruro de titanio se determinó usando el mismo procedimiento que se divulga en el Ejemplo 2. El tamaño de los cristallitos del nitruro de titanio nanométrico en el material sinterizado se determinó que era de 78 nm. Esto está en 29 nm del tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch conocido para nitruro de titanio, que es de 50 nm.

Ejemplo 6

Polvo de diamante de 2 micrómetros se sometió a limpieza ácida en gases oxidantes para eliminar impurezas y hacer a las superficies de partícula vitreófilas, como se enseña en el documento WO2006/032984. Este polvo se recubrió a continuación con TiO_2 , como se enseña en el documento WO2006/032984 y se nitruró en amoniaco seco a 1000°C para dar un recubrimiento de TiN al 15% en volumen. Este polvo se sinterizó a continuación a una presión de 5,5 GPa, a 1450°C, durante aproximadamente 20 minutos. El tamaño de los cristallitos de nitruro de titanio se determinó usando el mismo procedimiento que se divulga en el Ejemplo 2. El tamaño de los cristallitos del nitruro de

titanio nanométrico en el material sinterizado se determinó que era de 85 nm. Esto está en 36 nm del tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch conocido para nitruro de titanio, que es de 50 nm.

Ejemplo 7

5 Nitruro de boro cúbico sub-micrométrico se recubrió con el 15% en peso de zirconia estabilizada con itrio al 3% molar amorfa como se enseña en el documento WO2006/032984. Este cBN recubierto se trató térmicamente en aire a 380°C durante 1 hora y 600°C durante 3 horas, usando una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto. El tamaño de los cristalitas del polvo tratado térmicamente, según se determinó mediante el cálculo de Scherrer, era de 7 nm. Los cálculos de Scherrer se realizaron usando el mismo procedimiento que se divulga en el Ejemplo 2. Se descubrió que esto concordaba bien con el tamaño de grano promedio según se determinó mediante análisis de MET, que se determinó que era de aproximadamente 5 nm. Después de sinterizar este polvo a aproximadamente 1400°C, durante aproximadamente 20 minutos a 5,5 GPa, el tamaño de los cristalitas, según se determinó mediante el cálculo de Scherrer, estaba entre 18 y 23 nm (23 nm para la fase tetragonal y 18 nm para la fase monoclinica). En el momento de la presentación, el tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch exacto para las fases tetragonal y monocíclica de zirconia no se conocía.

15 Ejemplo 8

Nitruro de boro cúbico con un tamaño de grano promedio entre 1 y 2 micrómetro se recubrió con zirconia estabilizada con itrio al 15% en volumen (itrio 2% molar), como se enseña en el documento WO2006/032984. El polvo recubierto se trató térmicamente en aire a 380°C durante 1 hora y 500°C durante 3 horas, usando una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto. Este polvo se sinterizó a aproximadamente 1400°C, a 5,5 GPa, durante aproximadamente 20 minutos. El tamaño de los cristalitas calculado mediante Scherrer del material sinterizado estaba entre 16 y 20 nm (16 nm para la fase tetragonal y 20 nm para la fase monoclinica). Los cálculos de Scherrer se realizaron usando el mismo procedimiento que se divulga en el Ejemplo 2. En el momento de la presentación, el tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch exacto para las fases tetragonal y monocíclica de zirconia no se conocía.

25 Ejemplo 9

Un polvo de diamante con un tamaño de grano promedio de 2 micrómetros se sometió a limpieza ácida como se divulga en el Ejemplo 4. Este polvo se recubrió con zirconia estabilizada con itrio al 15% en peso amorfa (itrio 2% molar). Este polvo se trató térmicamente en un chorro de gas fluido del 10% de H₂ en Ar, a 380°C durante 1 hora y 500°C durante 2 horas, usando una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto. El polvo tratado térmicamente se sinterizó en condiciones similares a como se divulga en el Ejemplo 1. El análisis de DRX - Scherrer del material sinterizado, produjo un resultado de 25 nm para la fase tetragonal y 30 nm para la fase monoclinica. Los cálculos de Scherrer se realizaron usando el mismo procedimiento que se divulga en el Ejemplo 2. En el momento de la presentación, el tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch exacto para las fases tetragonal y monocíclica de zirconia no se conocía.

35 Ejemplo 10

cBN con un tamaño medio de partícula de 1,5 micrómetros, se recubrió con Cr(OH)₃. 80 gramos de cBN se dispersaron en 2 litros de agua desionizada usando una gran sonda ultrasónica en forma de trompeta al 30% de amplitud durante 15 minutos. La suspensión se dejó enfriar a continuación a temperatura ambiente. 181,2 gramos de Cr(NO₃)₃ · 9H₂O se disolvieron en 500 ml de agua desionizada y esto se añadió a la suspensión de cBN. Una solución de NH₄OH al 23,5% en volumen se añadió a la suspensión agitada. El pH se midió de forma continua usando un pH-metro. Se añadió NH₄OH hasta que se alcanzó un pH de 9. Después de sedimentar, el cBN recubierto con Cr(OH)₃ se lavó con agua desionizada y etanol. El polvo seco se trató térmicamente en aire a 450°C durante 5 horas, usando una velocidad de calentamiento de 2°C/minuto y se refrigeró de forma natural. Este polvo se nitruró a continuación en un horno tubular en una trayectoria de flujo de amoniaco, usando un caudal de 50 litros/minuto, calentado hasta 800°C durante 9 horas. El análisis de difracción de rayos X de este polvo confirmó que éste está constituido por fases de cBN y Cr₂N hexagonal. Este polvo se sinterizó a aproximadamente 1400°C y 5,5 GPa durante aproximadamente 20 minutos. Se determinó que el tamaño de los cristalitas calculado mediante Scherrer de la fase de Cr₂N en los materiales sinterizados era de aproximadamente 55 nm. Los cálculos de Scherrer se realizaron usando el mismo procedimiento que se divulga en el Ejemplo 2. En el momento de la presentación, el tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch exacto para Cr₂N no se conocía.

Ejemplo 11

Un polvo de diamante constituido por un tamaño de grano promedio de 1 micrómetro se sometió a limpieza ácida y se recubrió con alúmina amorfa al 15% en peso, usando el procedimiento como se enseña en el documento WO2006/032984. Más específicamente, este recubrimiento se consiguió llevando a reflujo al polvo de diamante en tri-sec-butóxido de aluminio. El polvo se secó a continuación y se trató térmicamente a 400°C durante 3 horas, usando una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto. La difracción de rayos X de este polvo mostraba que el recubrimiento de alúmina era amorfo después del tratamiento térmico a 400°C. Este polvo de diamante recubierto se sinterizó a continuación a aproximadamente 1400°C, a una presión de 5,5 GPa durante aproximadamente 20

minutos. El tamaño de los cristalitas se calculó usando el procedimiento de difracción de rayos X de Scherrer como se divulga en el Ejemplo 1, usando una β_0 , obtenida de un disco de silicio sinterizado como patrón, para corregir el ensanchamiento de líneas relacionado con el instrumento.

- 5 El cálculo de Scherrer de difracción de rayos X de la fase de alúmina en el material sinterizado, mostraba que el tamaño de grano aproximado de la alúmina era de 95 nm. La desviación de la ley de Hall-Petch de la fase de alúmina no se conocía en el momento de esta presentación.

Ejemplo 12

- 10 Diamante de aproximadamente 1 micrómetro se recubrió con sílice, como se enseña en el documento WO2006/032984. La difracción de rayos X del polvo tratado térmicamente a 800°C (durante 3 horas, usando una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto) mostraba que la fase de sílice era amorfa. Después de sinterizar en las mismas condiciones que se divulgan en el Ejemplo 1, la difracción de rayos X confirmaba que se formó la fase de cuarzo de sílice. El tamaño de grano aproximado del cuarzo, según se determinó mediante el cálculo de Scherrer era de 34 nm. Los cálculos de Scherrer se realizaron usando el mismo procedimiento que se divulga en el Ejemplo 2. En el momento de la presentación, la desviación de la ley de Hall-Petch de sílice, y la fase de cuarzo en particular no se conocían. En los casos en los que el tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch no se ha identificado como tal, y no está disponible actualmente en la bibliografía abierta al público, en base a actuales comprensión y conocimiento, se cree que los ejemplos proporcionados son tales que los tamaños de grano están en 30 nm del punto de desviación de la ley de Hall-Petch en cada caso.

Referencias:

- 20 1. J. Seising; "Internal Stresses in Ceramics"; J. Am. Ceram. Soc, 1961. vol. 44, p 419.
 2. D. Sherman, D. Brandon, "Mechanical Properties and their Relation to Microstructure", Handbook of Ceramic Hard Materials, Ed. Ralf Reidel, Vol 1. p. 93, pub. Wiley-VCH, 2000.
 3. E. O. Hall, Proc. Roy. Soc. Londres B, 64: 474, 1951.
 4. N. J. Petch, J. Iron Steel Inst., 174: 25, 1953.
 25 5. R.O. Scattergood, C. C. Koch, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 27, p 1195-1200, 1992.
 6. J. R. Weertman, "Mechanical Behavior of Nanocrystalline Materials", Capítulo 10, p. 397, en nanostructured Materials, Ed. C. C. Koch, Noyes Publications, 2002.
 7. H. Conrad et al., International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 23, p 301-305, 2005.
 8. G. A. Slack y S. F. Bartram, Journal of Applied Physics, Vol. 46, No. 1, p. 89, 1975.
 30 9. Handbook of Ceramic Hard Materials, Ed. Ralf Riedel, Vol 1, Tabla 1, p. 968, pub. Wiley-VCH, 2000.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto ultraduro que comprende partículas ultraduras de diamante o nitruro de boro cúbico o una combinación de los mismos, dispersadas en un material de matriz de tamaño de grano nanométrico que comprende nitruro de cromo (CrN o Cr₂N), nitruro de titanio (TiN), nitruro de tántalo (TaN o Ta₃N₅), nitruro de niobio (NbN), nitruro de vanadio (VN), nitruro de zirconio (ZrN), nitruro de hafnio (HfN), nitruro de silicio (Si₃N₄), dióxido de silicio (SiO₂), carburo de titanio (TiC), carburo de tántalo (TaC o Ta₂C), carburo de niobio (NbC), carburo de vanadio (VC), carburo de zirconio (ZrC), carburo de hafnio (HfC), carburo de silicio (SiC), óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de zirconio (ZrO₂) o combinaciones de los mismos, en el que el tamaño de grano promedio del material de matriz, está en 30 nm del tamaño de grano de desviación de la ley de Hall-Petch para el material de matriz.
- 5 2. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tamaño de grano promedio del material de matriz está preferentemente en 20 nm del tamaño de grano de desviación de la ley de Hall Petch para el material de matriz, preferentemente en 10 nm del tamaño de grano de desviación de la ley de Hall Petch para el material de matriz, más preferentemente en o cerca del tamaño de grano de desviación de la ley de Hall Petch para el material de matriz.
- 15 3. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las partículas ultraduras son nitruro de boro cúbico sub-micrométrico y el material de matriz es nitruro de titanio con tamaño de grano nanométrico con un tamaño de grano promedio de entre 20 y 80 nm, preferentemente entre 30 nm y 70 nm, más preferentemente entre 40 nm y 60 nm.
- 20 4. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el tamaño de grano promedio es de aproximadamente 40 nm.
5. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las partículas ultraduras son cBN y el material de matriz es óxido de zirconio (ZrO₂), incluyendo las fases tetragonal y monocíclica del mismo.
- 25 6. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las partículas ultraduras son diamante y el material de matriz es óxido de zirconio (ZrO₂), incluyendo las fases tetragonal y monocíclica del mismo.
7. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las partículas ultraduras son cBN y el material de matriz es nitruro de cromo, Cr₂N.
8. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las partículas ultraduras son diamante y el material de matriz es óxido de aluminio (Al₂O₃).
- 30 9. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las partículas ultraduras son diamante y el material de matriz es dióxido de silicio (SiO₂).
10. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el material de matriz es cuarzo.

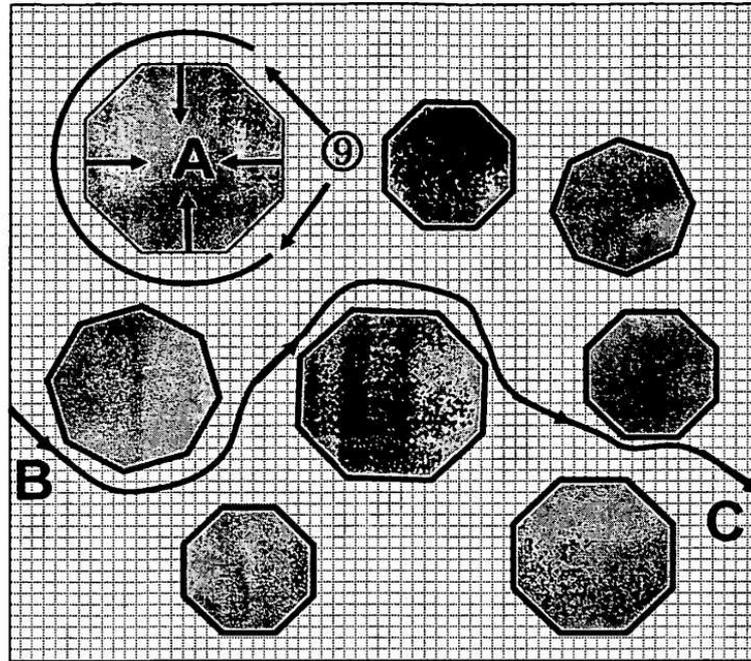


Figura 1

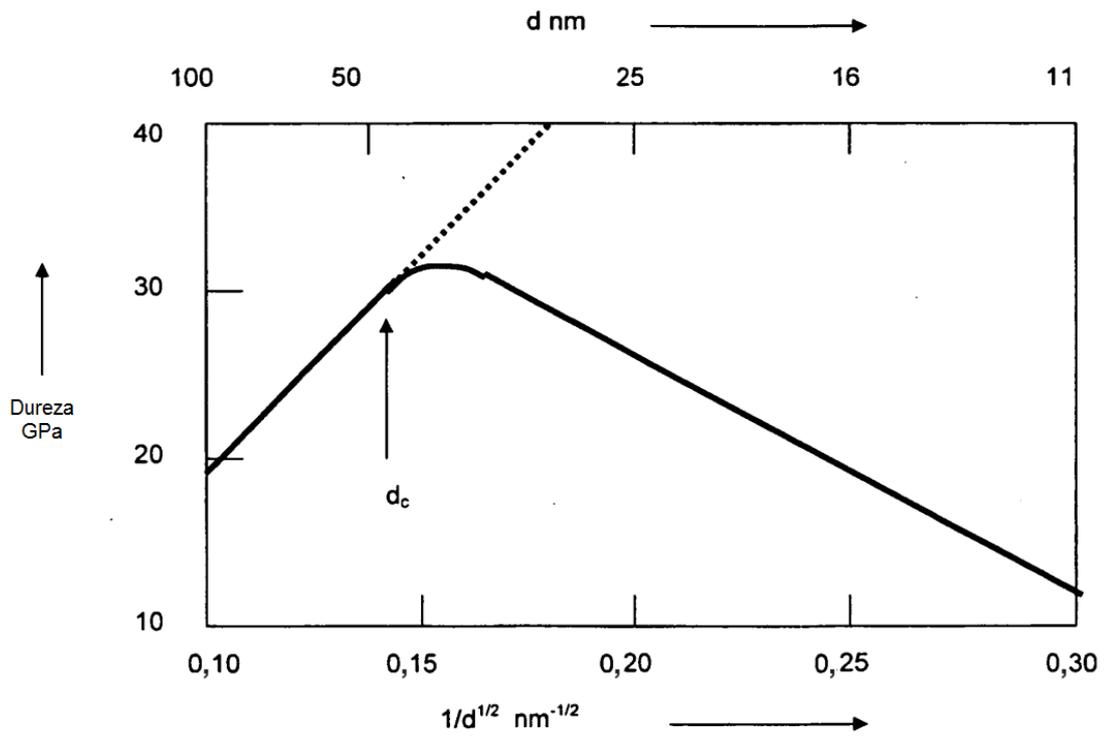


Figura 2