

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 842**

51 Int. Cl.:

C04B 35/626 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2010 E 10728315 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2438029**

54 Título: **Producto sinterizado a base de aluminio y circonia**

30 Prioridad:

03.06.2009 FR 0953667

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

06.02.2014

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET
D'ETUDES EUROPEEN (100.0%)
18 avenue d'Alsace Les Miroirs
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**NONNET, EMMANUEL, PIERRE, MARCEL y
BOUSSANT ROUX, YVES, MARCEL, LÉON**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 441 842 T3

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

DESCRIPCIÓN

Producto sinterizado a base de aluminio y circona.

5 Campo técnico

La invención se refiere a un producto sinterizado a base de aluminio y circona, en particular a unas bolas sinterizadas, y a su utilización en molinos.

10 Antecedentes de la invención

Entre los productos refractarios, se distinguen los productos fundidos y colados y los productos sinterizados.

15 A diferencia de los productos sinterizados, los productos fundidos y colados comprenden muy frecuentemente una fase vítrea integranular muy abundante que viene a llenar una red de granos cristalizados. Por tanto, los problemas encontrados en sus aplicaciones respectivas por los productos sinterizados y por los productos fundidos y colados, y las soluciones técnicas adoptadas para resolverlos, son generalmente diferentes. Por otra parte, debido a diferencias importantes entre los procedimientos de fabricación, una composición puesta a punto para fabricar un producto fundido y colado no se puede utilizar tal cual *a priori* para fabricar un producto sinterizado, y viceversa.

20 Los productos sinterizados se obtienen mezclando materias primas apropiadas y después conformando en crudo esta mezcla y cociendo la pieza cruda resultante a una temperatura y durante un tiempo suficientes para obtener el sinterizado de esta pieza cruda.

25 Los productos sinterizados, según su composición química, presentan propiedades diferentes y, por tanto, están destinados a industrias muy variadas.

30 Una aplicación muy específica es la utilización de productos sinterizados, clásicamente en forma de bolas, como medios de molienda, en particular para moler finamente materias minerales, inorgánicas u orgánicas. En esta aplicación, las bolas están dispersas en un medio acuoso o un disolvente, cuya temperatura puede sobrepasar 80°C, y sufren frotamientos por contacto con el material a moler, por contacto mutuo y por contacto con los órganos del molino. La duración de vida de las bolas depende entonces directamente de su resistencia al desgaste en este medio acuoso o disolvente.

35 El documento US 2009/0036291 (o WO 2009/018024) da a conocer unas bolas sinterizadas a base de circona y aluminio que comprenden aproximadamente 9% a 12% de óxido de cerio CeO₂ y entre 0,01% y 0,8% de cal CaO. Las compara con bolas CeO₂-TZP (en inglés "CeO₂-stabilized tetragonal zirconia polycrystals"), pero considera, sobre la base de datos históricos, que no hay lugar a compararlas con bolas Y-TZP, conocidas por su mediocres prestaciones en medio acuoso.

40 La modificación de la composición de una bola sinterizada, en particular por la incorporación de un nuevo óxido, también en cantidad reducida, puede tener consecuencias muy sustanciales sobre sus propiedades. Es conocido asimismo que se puede modificar la cantidad de fase estabilizada de una circona por tratamiento térmico o mecánico de esta circona.

45 Con el fin de aumentar los rendimientos de las operaciones de molienda, las partículas de molienda deben ser cada vez más resistentes al desgaste, al tiempo que presentan una resistencia elevada a la degradación en un medio líquido caliente, en particular cuando están en contacto con un agua a más de 80°C, denominándose estas condiciones a continuación "condiciones hidrotermales".

50 Por otra parte, se busca permanentemente aumentar el rendimiento de molienda, es decir, obtener una cantidad de producto molido máxima para un coste determinado.

55 Un objetivo de la invención es responder, por lo menos parcialmente, a estas necesidades.

Sumario de la invención

La invención propone una partícula sinterizada según la reivindicación 1.

60 Como aprecia con mayor detalle a continuación de la descripción, dichas partículas sinterizadas presentan una excelente resistencia al desgaste, incluso en condiciones hidrotermales.

65 Por otra parte, la densidad de estas partículas es relativamente poco elevada. No obstante, la masa de partículas que se puede cargar en un molino constituye generalmente un factor limitativo. La densidad de las partículas sinterizadas según la invención permite cargar ventajosamente un gran número de estas partículas.

Además, presentan unos contenidos de circonita y de CeO_2 reducidos. No obstante, la circonita y la cerina son materiales costosos. Por tanto, para un presupuesto determinado, es posible fabricar más partículas sinterizadas e introducir un número elevado de ellas en los molinos. Por tanto, las partículas sinterizadas según la invención permiten obtener un muy buen rendimiento de molienda.

5 En resumen, las partículas sinterizadas según la invención permiten obtener un excelente compromiso entre la resistencia al desgaste en condiciones hidrotermales y el rendimiento de molienda.

10 Una partícula sinterizada según la invención puede presentar aún una o varias de las características opcionales siguientes:

- 15 - Dicho contenido molar de CeO_2 es inferior a 10,0%, preferentemente inferior a 9,5%, y/o preferentemente superior a 7,0%, preferentemente superior a 7,5%, preferentemente superior a 8,0%, incluso superior a 8,5%, en porcentaje molar sobre la base de la suma de ZrO_2 , CeO_2 e Y_2O_3 .
- Dicho contenido molar de Y_2O_3 es inferior a 1,9%, inferior a 1,7%, inferior a 1,5%, inferior a 1,2% y/o superior a 0,7%, incluso superior a 0,8%, en porcentaje molar sobre la base de la suma de ZrO_2 , CeO_2 e Y_2O_3 .
- 20 - En una forma de realización particular, dicho contenido molar de CeO_2 está comprendido entre 8,5% y 9,5% y dicho contenido molar de Y_2O_3 está comprendido entre 0,8% y 1,2%, en porcentajes molares sobre la base de la suma de ZrO_2 , CeO_2 e Y_2O_3 .
- El contenido de alúmina Al_2O_3 es superior a 15%, incluso superior a 20% y/o inferior a 55%, incluso inferior a 50%, incluso inferior a 40%, incluso inferior a 35%, en porcentaje másico sobre la base de los óxidos.
- 25 - El óxido de manganeso se selecciona de entre MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y sus mezclas. Preferentemente, el óxido de manganeso se selecciona de entre MnO , Mn_3O_4 y sus mezclas.
- El óxido de praseodimio es Pr_6O_{11} .
- 30 - El óxido de cobre es CuO .
- El óxido de hierro se selecciona de entre FeO , Fe_2O_3 y sus mezclas.
- 35 - El aditivo se selecciona de entre CaO , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , ZnO , La_2O_3 , SrO y sus mezclas.
- El aditivo se selecciona de entre CaO , un óxido de manganeso, La_2O_3 , SrO , BaO y sus mezclas, preferentemente entre CaO , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y sus mezclas.
- 40 - Preferentemente, el aditivo se selecciona de entre CaO , MnO , Mn_3O_4 y sus mezclas. Aún más preferentemente, el aditivo es una mezcla de CaO , por una parte, y MnO y/o Mn_3O_4 , por otra parte. Preferentemente, el aditivo se selecciona de entre CaO , MnO y sus mezclas. Más preferentemente, el aditivo es una mezcla de CaO y MnO .
- 45 - El contenido de aditivo es superior a 0,3%, superior a 0,4%, incluso superior a 0,5% o superior a 0,6%, y/o inferior a 5%, incluso inferior a 4%, incluso inferior a 3%, incluso inferior a 2,5%, incluso inferior a 2%, incluso inferior a 1,5%, incluso inferior a 1%, en porcentaje de masa sobre la base de los óxidos.
- 50 - El aditivo comprende CaO , siendo el contenido de CaO superior a 0,3%, incluso superior a 0,4%, superior a 0,5% y/o inferior a 1,5%, preferentemente inferior a 1%, incluso inferior a 0,8%, inferior a 0,6%, en porcentaje de masa sobre la base de los óxidos.
- 55 - El aditivo comprende CaO y un segundo compuesto de aditivo seleccionado de entre MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , ZnO , La_2O_3 , SrO y sus mezclas, en particular una mezcla de MnO y Mn_3O_4 , siendo preferentemente el contenido de dicho segundo compuesto superior a 0,1%, superior a 0,2% y/o inferior a 4,0%, preferentemente inferior a 3,5%, incluso inferior a 3,0%, incluso inferior a 2,5%, incluso inferior a 2,0%, incluso inferior a 1,5%, incluso inferior a 1,0%, incluso inferior a 0,8%, inferior a 0,6%, o también inferior a 0,5%, o inferior a 0,4%, incluso inferior a 0,3%, en porcentaje de masa sobre la base de los óxidos.
- 60 - El contenido de La_2O_3 es inferior a 5,2%, inferior a 5,0% incluso inferior a 4,5%, en porcentaje másico sobre la base de los óxidos.
- El contenido de impurezas es inferior a 1,0%, preferentemente inferior a 0,8%, preferentemente inferior a 0,5%, incluso inferior a 0,3%, en porcentaje másico sobre la base de los óxidos. En una forma de realización, las impurezas están constituidas por óxidos.
- 65

ES 2 441 842 T3

- Preferentemente, el contenido de silicio SiO_2 es inferior a 1,5%, inferior a 1,0%, preferentemente inferior a 0,7%, preferentemente inferior a 0,5%, en porcentaje másico sobre la base de los óxidos.
- 5 - La partícula se obtiene por sinterizado a una temperatura superior o igual a 1320°C , superior a 1400° , superior a 1425°C y/o inferior a 1550°C . En particular, se puede obtener según un procedimiento de acuerdo con la invención descrito a continuación.
- 10 - Preferentemente, el tamaño medio sobre el conjunto de los granos de circona parcialmente estabilizado y de los granos de alúmina de una partícula sinterizada según la invención es inferior a $3\ \mu\text{m}$, preferentemente inferior a $2,5\ \mu\text{m}$, incluso inferior a $2\ \mu\text{m}$, incluso inferior a $1,5\ \mu\text{m}$, incluso inferior a $1\ \mu\text{m}$, incluso inferior a $0,8\ \mu\text{m}$ y, preferentemente, superior a $0,1\ \mu\text{m}$.
- 15 - La partícula sinterizada se presenta en forma de una bola, preferentemente una bola que presenta una esfericidad superior a 0,7.
- La partícula sinterizada presenta unos granos de forma alargada.
- 20 - Más de 80%, más de 90%, incluso sustancialmente 100% del número de granos de forma alargada presenta una forma general rectilínea.
- 25 - La tasa de granos de forma alargada medida en difracción X es preferentemente superior a 0,05%, preferentemente superior a 0,10%, preferentemente superior a 0,15%, preferentemente superior a 0,20%, preferentemente superior a 0,25%, preferentemente superior a 0,3%, incluso superior a 0,4% y/o inferior a 5%, incluso inferior a 3%, preferentemente inferior a 2%, preferentemente inferior a 1%. La medición de la tasa de granos de forma alargada se detalla en lo que sigue de la presente descripción.
- 30 - Estos granos de forma alargada comprenden el elemento Al y los cationes metálicos de los óxidos añadidos a título de aditivo (Ca y/o Mn y/o Zn y/o La y/o Pr y/o Sr y/o Cu y/o Nd y/o Ba y/o Fe). Estos granos de forma alargada pueden comprender asimismo el elemento cerio (Ce). Así, si el aditivo comprende CaO y MnO, los granos de forma alargada comprenden los elementos Al, Ca, Mn y Ce.
- 35 - La densidad de la partícula sinterizada es superior a $4,8\ \text{g/cm}^3$, incluso superior a $4,9\ \text{g/cm}^3$ y/o inferior a $5,5\ \text{g/cm}^3$, incluso inferior a $5,3\ \text{g/cm}^3$.
- 40 - La partícula sinterizada se fabrica por un procedimiento que no comprende una etapa de compresión isostática en caliente (HIP: Hot isostatic pressing - prensado isostático en caliente).
- La partícula sinterizada se fabrica por un procedimiento que comprende una etapa de gelificación gota a gota ("Drip casting" - fundición por goteo).
- 45 La invención se refiere asimismo a un conjunto de partículas que comprende más de 90%, preferentemente más de 95%, preferentemente aproximadamente 100%, en porcentaje de masa, de partículas sinterizadas según la invención.
- 50 La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de partículas sinterizadas según la invención, en particular de unas bolas sinterizadas, que comprende las etapas sucesivas siguientes:
 - a) si es necesario, moler uno o varios de los polvos de materias primas, preferentemente por comolienda, con el fin de obtener, por mezcla de dichos polvos, una mezcla particulada que presenta un tamaño medio inferior a $1,0\ \mu\text{m}$,
 - 55 b) preparar una suspensión a partir de dichos polvos, adaptándose la composición de la suspensión con el fin de obtener, al final de la etapa f), unas partículas sinterizadas que presenten una composición de acuerdo con la de una partícula sinterizada según la invención,
 - 60 c) endurecer las gotas de suspensión en forma de partículas crudas,
 - d) lavar,
 - e) secar,
 - 65 f) sinterizar a una temperatura de sinterizado superior a 1300°C con el fin de obtener unas partículas sinterizadas,
- siendo la temperatura de sinterizado superior a 1400°C , preferentemente superior a 1425°C :

(C'1) si la suspensión no contiene ningún compuesto de Mn, Zn, Cu, Pr, Nd, Sr, La, Ba o Fe, es decir, si el aditivo en las partículas sinterizadas es CaO, o

5 (C'2) si la suspensión es tal que el contenido molar de CeO₂ de las partículas sinterizadas obtenidas al final de la etapa f), en porcentaje molar sobre la base de la suma ZrO₂, CeO₂ e Y₂O₃ está comprendido entre 10% y 11%.

Un procedimiento según la invención puede comprender también una o varias de las características opcionales siguientes:

- 10
- Se efectúa una etapa a) de molienda de uno o varios de los polvos de materias primas, preferentemente por comolienda, con el fin de obtener, por mezcla de dichos polvos, una mezcla particulada que presente un tamaño medio inferior a 0,6 µm, preferentemente inferior a 0,5 µm, preferentemente inferior a 0,3 µm, preferentemente inferior a 0,2 µm.
 - 15 - El procedimiento no comprende una etapa de compresión isostática, en particular en caliente (HIP: prensado isostático en caliente), por lo menos antes del final de la etapa de sinterizado.
 - 20 - La temperatura de sinterizado es inferior a 1550°C.
 - La temperatura de sinterizado es superior o igual a 1320°C, superior a 1400°C, superior a 1425°C.

25 La invención se refiere asimismo a la utilización de partículas sinterizadas según la invención o fabricadas o que se pueden fabricar según un procedimiento de acuerdo con la invención como medios de molienda, en particular para micromolienda. La invención se refiere asimismo a un molino que contiene unas partículas sinterizadas según la invención.

30 La invención se refiere asimismo a una mezcla particulada que comprende partículas de ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂ e Y₂O₃ y, eventualmente, partículas de CaO, y/o de un óxido de manganeso y/o de ZnO y/o de La₂O₃ y/o de un óxido de praseodimio y/o de SrO y/o de un óxido de cobre y/o de Nd₂O₃ y/o de BaO y/o de un óxido de hierro y/o partículas de precursores de estos óxidos en proporciones tales que, por sinterizado de dicha mezcla particulada, se pueda obtener una partícula sinterizada según la invención.

35 Ventajosamente, dicha mezcla particulada está lista para su uso. En particular, puede servir en la etapa b) para fabricar la suspensión.

Una mezcla particulada según la invención puede ser envasada en particular en sacos.

40 Preferentemente, el tamaño medio de dicha mezcla particulada es inferior a 1 µm, preferentemente inferior a 0,6 µm, preferentemente inferior a 0,5 µm, preferentemente inferior a 0,3 µm, incluso inferior a 0,2 µm.

Definiciones

- 45
- Por "partícula" se entiende un producto sólido individualizado en un polvo.
 - Se denomina "sinterizado" a la consolidación por tratamiento térmico a más de 1100°C de un aglomerado granular con, eventualmente, una fusión, parcial o total, de algunos de sus constituyentes (pero no de todos sus constituyentes).
 - 50 - Por "bola" se entiende una partícula que presenta una esfericidad, es decir, una relación entre su diámetro más pequeño y su diámetro más grande superior a 0,6, cualquiera que sea la forma por la cual se ha obtenido esta esfericidad.
 - Se denomina "tamaño medio" de un conjunto de partículas, generalmente denotado por D₅₀, el tamaño que divide las partículas de este conjunto en poblaciones primera y segunda iguales en masa, no comprendiendo estas poblaciones primera y segunda más que partículas que presentan un tamaño superior, o inferior respectivamente, al tamaño medio. El tamaño medio puede medirse, por ejemplo, con ayuda de un granulómetro láser.
 - 55 - Se denomina "tamaño medio" de los granos de una partícula sinterizada la dimensión medida según un método de "Intercepción lineal media". Un método de medición de este tipo se describe en el método ASTM E1382, aplicándose asimismo un coeficiente corrector que depende de la distribución de los granos.
 - 60 - Por "un óxido de manganeso" se entienden uno o varios óxidos de manganeso. Se pueden citar en particular
 - 65 MnO, Mn₂O₃, MnO₂ y Mn₃O₄.

- 5
- Por “un óxido de hierro” se entienden uno o varios óxidos de hierro. Se pueden citar en particular FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄.
 - Por “un óxido de praseodimio” se entienden uno o varios óxidos de praseodimio. Se puede citar en particular Pr₂O₃.
 - Por “un óxido de cobre” se entienden uno o varios óxidos de cobre. Se pueden citar en particular CuO y Cu₂O.
- 10
- Por “impurezas” se entienden los constituyentes inevitables, introducidos necesariamente con las materias primas. En particular, los compuestos que forman parte del grupo de los óxidos, nitruros, oxinitruros, carburos, oxicarburos, carbonitruros y especies metálicas de sodio y otros alcalinos, vanadio y cromo son impurezas. A título de ejemplos, se puede citar Na₂O o MgO. Por el contrario, el óxido de hafnio no se considera como una impureza.
- 15
- HfO₂ no es químicamente disociable de ZrO₂. En la composición química de un producto que comprende circonita, ZrO₂ designa, por tanto, el contenido total de estos dos óxidos. No obstante, según la presente invención, HfO₂ no se añade voluntariamente a la carga de partida. Por tanto, HfO₂ no designa más que las trazas de óxido de hafnio, estando siempre naturalmente presente este óxido en las fuentes de circonita en contenidos generalmente inferiores a 2%. Por tanto, por motivos de claridad, se puede designar indiferentemente el contenido de circonita y de trazas de óxido de hafnio por ZrO₂+HfO₂ o por ZrO₂, o también por “contenido de circonita”.
- 20
- Por “precursor” de un óxido se entiende un constituyente apto para proporcionar dicho óxido durante la fabricación de una partícula sinterizada según la invención. Por ejemplo, el carbonato de bario BaCO₃ es un precursor posible de BaO.
- 25
- Se denomina “factor en forma de grano”, denotado por “F”, a la inversa de la relación entre la dimensión más grande “Ga” del grano y la dimensión más grande medida perpendicularmente a la dirección de la dimensión Ga, denotada por “Pa”: F=Pa/Ga. Estas dimensiones se miden en un plano de observación de una sección pulida de la partícula sinterizada, clásicamente sobre clichés fotográficos de esta sección (véase la figura 1).
- 30
- Se denomina “grano de forma alargada” un grano que presenta un factor de forma F inferior a 0,4.
- 35
- Se ha descubierto que un producto según la invención comprende, en función del aditivo, una fase de tipo hibonita y/o una fase de tipo magnetoplombita, y que estas fases no están sustancialmente presentes más que en los granos de forma alargada. Por tanto, la medición de la cantidad de estas fases puede utilizarse para evaluar la cantidad de granos de forma alargada. Así, se define la “tasa de granos de forma alargada”, en %, según la fórmula (1) siguiente:

$$T=100*(A_{\text{granos alargados}})/(A_{\text{granos alargados}}+A_{\text{Al}_2\text{O}_3}+A_{\text{ZrO}_2}) \quad (1)$$

en la que

- 45
- $A_{\text{granos alargados}}$ es la suma de las áreas medidas sobre un diagrama de difracción X
 - del pico correspondiente a la reflexión <110> de la fase de tipo hibonita (ficha ICDD n°38-0470), y
 - del pico correspondiente a la reflexión <107> de la fase de tipo magnetoplombita (ficha ICDD n°04-0704);
- 50
- $A_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ es el área, medida sobre el mismo diagrama, del pico correspondiente a la reflexión <012> de la fase Al₂O₃ (ficha ICDD n° 43-1484) medida en el dominio angular 2θ comprendido entre 24,5° y 26,5°, teóricamente centrado sobre un ángulo 2θ de 25,58°;
- 55
- A_{ZrO_2} es el área, medida sobre el mismo diagrama, del pico correspondiente a la reflexión <111> de la fase tetragonal de ZrO₂ (ficha ICDD n° 17-0923) medida en el dominio angular 2θ comprendido entre 26,5° y 31,3°, teóricamente centrado sobre un ángulo 2θ de 30,19°.

60 Las mediciones de las áreas $A_{\text{granos alargados}}$, $A_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ y A_{ZrO_2} se efectúan sobre un mismo diagrama de difracción X obtenido a partir de un aparato del tipo difractómetro X'pert de la sociedad PANalytical provisto de un tubo DX de cobre. El paso se regula a 0,008° y 600 s/paso en los intervalos de ángulo 2θ de 24,5° a 26,5° y 31,3° a 33,6°, y a 0,033° y 300 s/paso en el intervalo de ángulo 2θ de 26,5° a 31,3°. Un tratamiento de deconvolución utilizando la función pseudo Voigt es efectuado con ayuda del programa TOPAS de la sociedad BRUKER sobre las amplitudes de los picos expresadas en golpes por segundo.

65 Se denomina “pico correspondiente a la reflexión <110> de la fase de tipo hibonita” y “pico correspondiente a la reflexión <107> de la fase de tipo magnetoplombita” al pico más elevado en un intervalo de ángulos 2θ comprendido

entre 31,19° y 33,19° y entre 31,29° y 33,29°, respectivamente. Estos intervalos están centrados sobre los ángulos 2θ de 32,19° y 33,29°, correspondientes al pico de una fase puramente hibonita (ficha ICDD n° 38-0470) y al pico de una fase puramente magnetoplombita (ficha ICDD n° 04-0704), respectivamente. El decalaje con respecto a estos valores de ángulo 2θ es función de la naturaleza del aditivo utilizado. La naturaleza del aditivo determina asimismo la presencia de un pico correspondiente a la reflexión <110> de una fase de tipo hibonita y/o de un pico correspondiente a la reflexión <107> de una fase de tipo magnetoplombita.

Salvo mención contraria, todos los porcentajes relativos a la composición de un producto o relativos a una carga de partida son porcentajes másicos sobre la base de los óxidos y todos los porcentajes de CeO₂ e Y₂O₃ son porcentajes molares sobre la base de la suma de ZrO₂, CeO₂ e Y₂O₃.

Breve descripción de las figuras

Otras características y ventajas de la invención se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la descripción detallada siguiente y haciendo referencia al dibujo adjunto en el que la figura 1 representa una fotografía de una sección pulida de una partícula sinterizada del ejemplo 2 según la invención obtenida después del sinterizado a una temperatura de 1375°C, habiendo sufrido esta partícula, después del pulido, un ataque térmico a 1275°C durante 30 minutos para revelar las juntas de granos.

Descripción detallada

Para fabricar partículas sinterizadas según la invención, se puede proceder según las etapas a) a f) descritas anteriormente y detalladas a continuación.

Preferentemente, los polvos utilizados, en particular los polvos de ZrO₂, alúmina Al₂O₃, Y₂O₃, CeO₂ y aditivo, presentan cada uno de ellos un tamaño medio inferior a 5 μm, incluso inferior a 3 μm, inferior a 1 μm, inferior a 0,7 μm, preferentemente inferior a 0,6 μm, preferentemente inferior a 0,5 μm, preferentemente inferior a 0,3 μm, incluso inferior a 0,2 μm. Ventajosamente, cuando cada uno de estos polvos presenta un tamaño medio inferior a 1 μm, preferentemente inferior a 0,6 μm, preferentemente inferior a 0,5 μm, preferentemente inferior a 0,3 μm, incluso inferior a 0,2 μm, la etapa a) es opcional.

La utilización de polvos que presentan un pequeño tamaño medio permite asimismo, de forma ventajosa, reducir la temperatura de sinterizado.

Preferentemente, el polvo de circonita utilizado presenta un área específica, calculada por el método BET, superior a 5 m²/g, preferentemente superior a 8 m²/g, preferentemente superior a 10 m²/g e inferior a 30 m²/g. Ventajosamente, la temperatura de sinterizado en la etapa f) es reducida y la molienda en la etapa a), generalmente en suspensión, y la puesta en la suspensión en la etapa b) son con ello facilitadas.

En la etapa a), los polvos de materias primas pueden ser molidos individualmente o, preferentemente, comolidos si no respetan la distribución granulométrica deseada y, en particular, si presentan un tamaño medio superior a 1 μm, superior a 0,6 μm, superior a 0,5 μm, superior a 0,3 μm o superior a 0,2 μm.

En la etapa b), se prepara a temperatura ambiente una suspensión a base de agua o un disolvente, denominada "barbotina", que comprende polvos de ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂ e Y₂O₃ y, dado el caso, uno o varios polvos de CaO y/o de un óxido de manganeso y/o ZnO y/o La₂O₃ y/o un óxido de praseodimio y/o SrO y/o un óxido de cobre y/o Nd₂O₃ y/o BaO y/o un óxido de hierro.

Estos polvos pueden ser sustituidos asimismo, por lo menos de manera parcial, por polvos de precursores de estos óxidos introducidos en cantidades equivalentes.

Se ha descubierto que la adición de CaO y/o de un óxido de manganeso y/o ZnO y/o La₂O₃ y/o un óxido de praseodimio, y/o de SrO y/o un óxido de cobre y/o Nd₂O₃ y/o BaO y/o un óxido de hierro y/o precursores de estos óxidos, permite aumentar la cantidad de granos de forma alargada contenidos en las partículas sinterizadas y mejorar las prestaciones mecánicas.

Se ha descubierto asimismo que la adición de un óxido de manganeso y/o de ZnO y/o La₂O₃ y/o un óxido de praseodimio, y/o de SrO y/o un óxido de cobre y/o Nd₂O₃ y/o BaO y/o un óxido de hierro y/o precursores de estos óxidos, permite disminuir la temperatura de sinterizado por debajo de 1400°C, por debajo de 1350°C y también hasta 1300°C si el contenido molar de CeO₂ de las partículas sinterizadas según la invención está comprendido entre 7% y 10%.

Los polvos que aportan los óxidos o los precursores se seleccionan preferentemente de manera que el contenido total de impurezas sea inferior a 2%, en porcentaje másico sobre la base de los óxidos.

En una forma de realización particular, se introduce Y₂O₃ en forma de una circonita parcialmente estabilizada con

óxido de itrio.

Por el contrario, preferentemente, no se introduce CeO_2 en forma de una circona parcialmente estabilizada con óxido de cerio, o solamente se le introduce en parte.

5 La barbotina presenta preferentemente un contenido másico de materia seca comprendido entre 50 y 70%.

Como es bien conocido por el experto en la materia, la suspensión puede contener también los constituyentes siguientes:

- 10
- un dispersante, a razón de 0 a 10%, en porcentaje másico sobre la base de la materia seca;
 - un estabilizante de la viscosidad, o defloculante, a razón de 0,3%, en porcentaje másico sobre la base de la materia seca;
 - 15 - un modificador de tensión superficial, a razón de 0 a 3%, en porcentaje másico sobre la base de la materia seca;
 - un agente gelificante o "agente de gelificación", a razón de 0 a 2%, en porcentaje másico sobre la base de la materia seca.
- 20

Los dispersantes o defloculantes, modificadores de tensión superficial y agentes gelificantes son bien conocidos por el experto en la materia. Ocurre lo mismo con los electrolitos adaptados para reaccionar con un agente gelificante determinado.

25 A título de ejemplos se pueden citar:

- como dispersante o defloculante, la familia de los polimetacrilatos de sodio o de amonio, la familia de los poliacrilatos de sodio o de amonio, la familia de los ácidos poliacrílicos (sales de sodio o de amonio), u otros polielectrolitos, la familia de los citratos, por ejemplo de amonio, la familia de los fosfatos de sodio y la familia de ésteres del ácido carbónico;
- como modificador de tensión superficial, los disolventes orgánicos tales como ciertos alcoholes alifáticos;
- 35 - como agentes gelificantes, ciertos elementos de la familia de los polisacáridos naturales.

Todos estos elementos desaparecen durante las etapas de fabricación ulteriores, pudiendo dejar subsistir, no obstante, algunas trazas.

40 Preferentemente, los polvos de óxidos y/o de precursores son añadidos a una mezcla de agua y de dispersantes/defloculante en un molino de bolas. Después de la agitación, se añade agua en la que se ha disuelto previamente un agente gelificante con el fin de obtener la suspensión.

45 En la etapa c), se obtienen a continuación gotas de la suspensión por circulación de la suspensión a través de un orificio calibrado. Las gotas que salen del orificio caen en un baño de una solución de gelificación (electrolito reactivo con el agente gelificante) donde se endurecen después de haber recubierto una forma sustancialmente esférica.

50 En la etapa d), las partículas crudas así obtenidas se extraen del baño, se lavan con agua y después, en la etapa e), se secan en estufa.

En la etapa f), se sinterizan las partículas crudas, lavadas y secadas. El sinterizado puede efectuarse bajo atmósfera reductora, neutra u oxidante. Preferentemente, el sinterizado se efectúa bajo aire, en un horno eléctrico, a presión atmosférica.

55 Preferentemente, la duración del sinterizado es superior a 1 hora, superior a 2 horas y/o inferior a 10 horas, inferior a 7 horas o inferior a 5 horas. Preferentemente, la duración del sinterizado está comprendida entre 2 y 5 horas.

El sinterizado en la etapa f) se efectúa a una temperatura superior a 1300°C y, preferentemente, inferior a 1550°C .

60 Si la suspensión no contiene ningún compuesto de Mn, Zn, Cu, Pr, Nd, Sr, La, Ba o Fe, es decir, si el aditivo en las partículas sinterizadas es CaO , la temperatura de sinterizado es superior a 1400°C , preferentemente superior a 1425°C .

65 Si la suspensión es tal que el contenido molar de CeO_2 de las partículas sinterizadas obtenidas al final de la etapa f) está comprendido entre 10% y 11%, la temperatura de sinterizado es superior a 1400°C .

La temperatura de sinterizado es preferentemente tanto más elevada cuanto más importante es la cantidad de alúmina.

5 Las partículas sinterizadas obtenidas se presentan preferentemente en forma de bolas que presentan un diámetro más pequeño comprendido entre 0,4 mm y 10 mm.

De manera sorprendente, se ha descubierto la presencia de una microestructura particular en las partículas sinterizadas según la invención. Como se representa en la figura 1, dichas partículas sinterizadas comprenden granos de circona parcialmente estabilizada 1, granos de alúmina 2, granos de forma alargada 3, que pueden presentarse en forma de barritas sustancialmente rectilíneas, así como poros 4.

El factor de forma F de los granos de forma alargada puede ser inferior a 0,3, incluso inferior a 0,25.

15 La figura 1 muestra que no existen sustancialmente granos que presenten formas intermedias entre los granos de forma alargada 3 y los otros granos, de forma general sustancialmente esférica. Por tanto, en una curva que representa el número de granos en función del factor de forma de estos granos, reagrupándose los granos en clases de factores de forma de amplitud de 0,05, existe un rango de factores de forma de amplitud superior a 0,1, incluso superior a 0,2, incluso superior a 0,3, poco representado, separando este rango el rango correspondiente a los granos de forma alargada y el rango correspondiente a los otros granos. La amplitud de una clase o de un rango de factores de forma es la diferencia entre los límites superior e inferior de esta clase o de este rango. Por "poco representado" se entiende que "no comprende ningún pico que sobrepase 30%, 20%, incluso 10% del pico principal del rango correspondiente a los granos de forma alargada". En una forma de realización, los granos de forma alargada están así representados por un pico principal aislado en dicha curva.

25 La tasa de granos de forma alargada, medida según el método descrito anteriormente, es superior a 0,05%, preferentemente superior a 0,10%, preferentemente superior a 0,15%, preferentemente superior a 0,20%, preferentemente superior a 0,25%, preferentemente superior a 0,3%, incluso superior a 0,4% y/o inferior a 5%, incluso inferior a 3%, preferentemente inferior a 2%, preferentemente inferior a 1%.

30 Un análisis ha demostrado que estos granos de forma alargada comprenden el elemento Al y los cationes metálicos de los óxidos añadidos a título de aditivo (Ca y/o Mn y/o Zn y/o La y/o Pr y/o Sr y/o Cu y/o Nd y/o Ba y/o Fe). Estos granos de forma alargada pueden contener asimismo el elemento Ce.

35 Se ha descubierto asimismo que más de 60%, preferentemente más de 80%, preferentemente también más de 90% del volumen de la circona de las partículas sinterizadas según la invención se presenta en la fase tetragonal.

CeO₂ e Y₂O₃ sirven para estabilizar la circona pero pueden estar presentes también fuera de ésta.

40 Ejemplos

Los ejemplos no limitativos siguientes se dan con el objeto de ilustrar la invención.

45 Se han preparado bolas sinterizadas a partir de una fuente de circona (área específica del orden de 8 m²/g; tamaño medio <5 µm), una fuente de CeO₂ (tamaño medio <10 µm), una fuente de Y₂O₃ (tamaño medio <20 µm), una fuente de alúmina (tamaño medio <5 µm) y, en función de los ejemplos realizados, una fuente de óxidos de manganeso, principalmente en forma de Mn₃O₄ (D₉₀ inferior a 44 µm) y que contiene asimismo MnO. La pureza de las fuentes de circona y CeO₂ sería superior a 99%. La pureza de la fuente de óxidos de manganeso, expresada en forma de MnO, era superior a 88%. Estos polvos se han mezclado y después comolido en medio húmedo hasta la obtención de una mezcla que presenta una granulometría fina (tamaño medio <0,3 µm). La mezcla se ha secado a continuación.

50 Una suspensión acuosa que comprende, en porcentajes en peso de la materia seca, 7,5% de un dispersante de tipo ácido poliacrílico, 1% de un defloculante de tipo éster de ácido carbónico (estabilizante de la viscosidad), y 1% de un agente gelificante, a saber, un polisacárido de la familia de los alginatos, se ha preparado a continuación a partir de esta mezcla.

55 Se ha utilizado un molino de bolas para esta preparación con el fin de obtener una buena homogeneidad de la suspensión: se ha formado en primer lugar una solución que contiene el agente gelificante. Sucesivamente, se han añadido a agua, de manera opcional, las fuentes de óxido de manganeso, el polvo de alúmina, el polvo de ZrO₂, el polvo de CeO₂, el polvo de Y₂O₃ y el dispersante. Se ha añadido a continuación la solución que contiene el agente gelificante. La mezcla sí obtenido se ha agitado durante 8 horas. Después, se ha añadido el defloculante y la mezcla se ha agitado durante 0,5 horas. El tamaño de las partículas se ha controlado por sedigrafía con ayuda de un sedígrafo Sedigraph 5100 comercializado por la sociedad Micromeritics® (tamaño medio <0,5 µm), y se ha añadido agua en una cantidad determinada para obtener una suspensión acuosa con 61% de materia seca y una viscosidad, medida en el viscosímetro Brookfield, inferior a 8500 centipoises. El pH de la suspensión era entonces de

65 aproximadamente 9.

La suspensión se ha forzado a través de un agujero calibrado y a un caudal que permitió obtener, después del sinterizado, unas bolas de aproximadamente 1,2 mm a 1,4 mm en el marco de este ejemplo. Las gotas de suspensión caían en un baño de gelificación a base de un electrolito, sal de catión divalente o trivalente, reactivo con el agente gelificante. Las bolas crudas se han recogido y lavado para eliminar el excedente de reactivos, y después se han secado a 90°C para eliminar la humedad. Las bolas se han transferido a continuación a un horno de sinterizado o se han llevado, a una velocidad de 100°C/h, hasta la temperatura de sinterizado deseada. Al final de una meseta de 4 horas a la temperatura de sinterizado deseada, el descenso de temperatura se ha efectuado por enfriamiento natural.

Se han efectuado dos series de ensayos sobre bolas sinterizadas que presentaban diferentes composiciones y obtenidas según el procedimiento que se acaba de describir. En la primera serie de ensayos, la temperatura de sinterizado se ha mantenido constante a 1375°C y se ha observado la influencia de la composición de las bolas sobre su resistencia al desgaste, independientemente de la temperatura de sinterizado. En la segunda serie de ensayos la temperatura de sinterizado se ha modificado con el fin de observar su influencia sobre la resistencia al desgaste de las diferentes composiciones utilizadas.

Protocolos de medición

La densidad de las partículas sinterizadas se mide por medio de un picnómetro de helio (AccuPyc 1330 de la sociedad Micromeritics®).

Para determinar la resistencia al desgaste denominada “planetaria”, se pesan (masa m_0) 20 ml (volumen medido con ayuda de una probeta graduada) de partículas sinterizadas a ensayar de tamaño comprendido entre 1,25 mm y 1,4 mm (seleccionadas por tamizado) y se introducen en un uno de los 4 tazones revestidos de alúmina sinterizada densa, de 125 ml de capacidad, de un molino planetario rápido del tipo PM400 de marca RETSCH. Se añaden a uno de los tazones 2,2 g de carburo de silicio de la marca Presi (que presenta un tamaño medio D50 de 23 μm) y 40 ml de agua. Se llena el tazón y se le pone en rotación (movimiento planetario) a 400 r/min con inversión del sentido de rotación todos los minutos durante 1h30. El contenido del tazón es lavado a continuación sobre un tamiz de 100 μm con el fin de retirar el carburo de silicio residual así como los arranques de material debidos al desgaste durante la molienda. Después de un tamizado sobre un tamiz de 100 μm , las partículas sinterizadas son secadas a continuación en estufa a 100°C durante 3 horas, y después son pesadas (masa m).

El desgaste planetario, expresado en porcentaje, viene dado por la fórmula siguiente:

$$100(m_0 - m) / m_0$$

El tamaño medio de los granos de las partículas sinterizadas se ha medido por el método de “Intercepción lineal media”. En la norma ASTM E1382 se describe un método de este tipo. Según esta norma, se trazan líneas de análisis sobre imágenes de las partículas, y después, a lo largo de cada línea de análisis, se miden las longitudes, denominadas “intercepciones”, entre dos juntas de granos consecutivos que cortan dicha línea de análisis.

Se determina a continuación la longitud media “ l ” de las intercepciones “ l ”.

Para los ensayos anteriores, las intercepciones se han medido sobre imágenes obtenidas por microscopio electrónico de barrido, de secciones de partículas, habiéndose pulido previamente dichas secciones hasta la obtención de una calidad de espejo y habiéndolas atacado después térmicamente a una temperatura inferior en 100°C a la temperatura de sinterizado, para revelar las juntas de granos. El aumento utilizado para la toma de las imágenes se selecciona de manera que se visualicen aproximadamente 100 granos sobre una imagen. Se han realizado 5 imágenes por partícula.

El tamaño medio “ d ” de los granos de una partícula sinterizada viene dado por la relación: $d = 1,56 \cdot l$. Esta fórmula resulta de la fórmula (13) de “Tamaño de grano medio en cerámica policristalina” de M.I. Mendelson, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 52, No.8, pp443-446.

El área específica se mide por el método BET (Brunauer Emmet Teller), tal como se describe en el Journal of American Chemical Society 60 (1938), páginas 309 a 316.

Se considera que una pequeña evolución del contenido de circona monoclinica y de la resistencia al desgaste bajo tratamiento en autoclave a 140°C durante 24 horas corresponde a una buena resistencia al desgaste en condiciones hidrotermales. En este caso, la última columna de la tabla 2 precisa que el producto ensayado es estable en condiciones hidrotermales.

Las tablas 1 y 2 siguientes resumen los resultados obtenidos.

Tabla 1

Ej	base suma ZrO ₂ +CeO ₂ + Y ₂ O ₃ (% molar)			Análisis químico (% másico)					Desgaste planetario (%)				Densidad (g/cm ³)				Estabilidad en condiciones hidrotermales (tratamiento en autoclave a 140°C, durante 24 h)
	ZrO ₂	CeO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ₂ en parte estabilizada	Al ₂ O ₃	Aditivos		Imp ur.	Temperatura de sinterizado (°C)			Temperatura de sinterizado (°C)					
						Óxidos de manganeso: expresado en MnO	CaO		1320°C	1350° C	1375° C	1425° C	1320° C	1350° C	1375° C	1425° C	
1(*)	88	12	-	98	0,6	0,6	0,4	0,4	1320°C	1350° C	1375° C	1425° C	1320° C	1350° C	1375° C	1425° C	Si
2	90	9	1	73,86	24,5	0,24	0,42	0,98	2,7	1,5	0,9	0,8	5,44	5,34	4,98	5,14	Si
3	90	9	1	74,35	24,5	-	0,34	0,81	28,2	11,6	5,6	1,4	5,49	5,49	5,46	5,03	Si
4	90	9	1	74,14	24,3	0,48	0,31	0,77	-	2,0	1,0	0,9	-	5,40	5,01	5,19	Si
5	88,6	10,7	0,59	74,32	24,3	0,40	0,35	0,63	-	-	6,7	0,9	-	5,47	5,48	5,07	Si
6	88,6	10,7	0,59	74,35	24,0	0,40	0,86	0,39	-	-	5,3	-	-	-	5,44	-	Si
7	90	9	1	73,79	24,4	0,92	0,46	0,43	-	-	2,3	-	-	-	5,43	-	Si
8	90	9	1	72,46	24,1	2,47	0,43	0,54	-	1,4	1,2	1,4	-	5,32	5,09	5,32	Si
9	90	9	1	72,42	24,2	2,43	0,80	0,15	-	-	1,9	-	-	-	-	-	Si
10(*)	90	9	1	71,55	23,1	0,48	4,53	0,34	-	-	21,6	-	-	-	5,19	-	Si
11(*)	92,8	2,6	4,6	74,17	24,8	0,30	0,31	0,42	-	11,8	5,4	-	-	5,37	5,37	-	No

(*): ejemplos que no forman parte de la invención

Tabla 2

Ej	Tasa de granos de forma alargada (%)			
	Temperatura de sinterizado (°C)			
	1320°C	1350°C	1375°C	1425°C
1(*)	Nd (**)			
2	0,05	-	0,27	0,38
3	Nd(**)	0,07	0,08	0,14
4	-	-	0,29	0,42
5	-	-	0,30	0,45
6	-	-	0,34	-
7	-	-	0,49	-
8	-	1,97	1,54	2
10(*)	-	-	1,50	-
11(*)	-	Nd(**)	Nd(**)	-

(*): ejemplo que no forma parte la invención
(**): Nd: no detectable

Se considera que existe un buen compromiso entre el rendimiento de molienda y el desgaste planetario cuando:

- el desgaste planetario es inferior o igual a 3%, y
- la densidad está comprendida entre 4,5 y 5,9 g/cm³.

Preferentemente, el desgaste planetario es inferior a 2,5%, preferentemente inferior a 2%, incluso inferior a 1,5%, incluso también inferior a 1,0%, y/o la densidad está comprendida entre 4,8 y 5,5 g/cm³, incluso comprendida entre 4,9 y 5,3 g/cm³.

Para el ejemplo 3, que no contiene ningún otro compuesto de aditivo que CaO, es necesaria una temperatura de sinterizado superior a 1400°C para lograr una resistencia al desgaste que satisfaga las condiciones del compromiso. Por tanto, es ventajosa la adición de otro compuesto de aditivo distinto a CaO, eventualmente además de CaO.

Una comparación de los ejemplos 3 y 4 muestra en particular el interés de la presencia de óxidos de manganeso para un contenido de CaO dado.

Los ejemplos 5 y 6, que presentan un contenido molar de CeO₂ superior a 10%, muestran la necesidad de una temperatura de sinterizado superior a 1400°C para alcanzar una resistencia al desgaste que satisfaga las condiciones del compromiso. Los intervalos preferidos de CeO₂ según la invención permiten ventajosamente limitar la temperatura de sinterizado. Estos ejemplos muestran asimismo el efecto positivo de un aumento limitado del contenido de CaO.

El ejemplo 10, que presenta un contenido de CaO de 4,53%, ilustra la importancia de limitar el contenido de CaO.

El ejemplo 11, cuyos contenidos de CeO₂ e Y₂O₃ no están en el interior de los intervalos de los productos según la invención, no es suficientemente resistente al desgaste en condiciones hidrotermales.

El ejemplo 2 es el ejemplo preferido de entre todos.

La tabla 2 muestra por otra parte una correlación entre las prestaciones obtenidas y la tasa de granos de forma alargada.

Como se pone claramente de manifiesto, la invención proporciona una partícula sinterizada que presenta un buen compromiso entre resistencia al desgaste planetario y la densidad, inclusive en condiciones hidrotermales.

Por supuesto, la invención no está limitada a los ejemplos y formas de realización descritos anteriormente. En particular, convienen otros sistemas de gelificación para fabricar una bola cerámica según la invención. Así, la patente US n° 5.466.400, el documento FR 2 84 24 38 y la patente US n° 4.063.856 describen unos procedimientos sol-gel aplicables. El documento FR 2 84 24 38 y la patente US n° 4.063.856 utilizan un sistema de gelificación parecido al descrito anteriormente (a base de alginato), mientras que el documento US n° 5.466.400 describe un sistema de gelificación muy diferente.

Se pueden prever asimismo el procedimiento descrito en el documento US 2009/0036291 y los procedimientos de formación de bolas por prensado o por granulación.

REIVINDICACIONES

1. Partícula sinterizada que presenta una relación entre su diámetro más pequeño y su diámetro más grande superior a 0,6 y que presenta un análisis químico tal como, en porcentajes en masa,
- | | | |
|---|--|------------------------|
| 5 | ZrO ₂ parcialmente estabilizada con CeO ₂ e Y ₂ O ₃ : | complemento hasta 100% |
| | Al ₂ O ₃ : | 10-60% |
| | aditivo seleccionado de entre CaO, un óxido de manganeso, La ₂ O ₃ , SrO, BaO y sus mezclas: | 0,2-6% |
| | siendo el contenido de CaO inferior a 2%, impurezas | <2% |
- 10 estabilizándose la circona con CeO₂ e Y₂O₃ presentes en contenidos molares, en porcentajes molares sobre la base de la suma ZrO₂, CeO₂ e Y₂O₃, tales como
- | | | |
|----|---------------------------------|------------------|
| 15 | CeO ₂ : | 6-11% en moles y |
| | Y ₂ O ₃ : | 0,5-2% en moles |
- obteniéndose la partícula por sinterizado a una temperatura de sinterizado superior a 1300°C,
- siendo la temperatura de sinterizado superior a 1400°C si el aditivo es CaO o si el contenido molar de CeO₂ está comprendido entre 10% y 11%.
- 20
2. Partícula sinterizada según la reivindicación 1, en la que dicho contenido molar de CeO₂ es inferior a 10% y superior a 7%, y/o dicho contenido molar de Y₂O₃ es inferior a 1,2% y superior a 0,8%.
- 25
3. Partícula sinterizada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de alúmina Al₂O₃ es superior a 15% e inferior a 55%, en porcentajes máxicos sobre la base de los óxidos.
- 30
4. Partícula sinterizada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aditivo se selecciona de entre CaO, MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, La₂O₃, SrO y sus mezclas.
- 35
5. Partícula sinterizada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de aditivo es superior a 0,4% e inferior a 5%, en porcentajes en masa sobre la base de los óxidos.
6. Partícula sinterizada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aditivo comprende CaO, siendo el contenido de CaO superior a 0,3% e inferior a 1,5%, en porcentajes en masa sobre la base de los óxidos.
- 40
7. Partícula sinterizada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de impurezas es inferior a 1%.
- 45
8. Partícula sinterizada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se presenta en forma de una bola que presenta una esfericidad superior a 0,7.
9. Partícula sinterizada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta granos de forma alargada, estando comprendida la tasa de granos de forma alargada, medida en difracción X, entre 0,05% y 5%.
- 50
10. Partícula sinterizada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la circona se presenta para más de 80% de su volumen en la fase tetragonal.
- 55
11. Procedimiento de fabricación de partículas sinterizadas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- a) si es necesario, moler uno o varios de los polvos de materias primas, preferentemente por comolienda, con el fin de obtener por mezcla de dichos polvos una mezcla particulada que presenta un tamaño medio inferior a 1,0 µm,
 - b) preparar una suspensión a partir de dichos polvos, adaptándose la composición de la suspensión con el fin de obtener, al final de la etapa f), unas partículas sinterizadas que presentan una composición conforme a la de una partícula sinterizada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
 - c) endurecer las gotas de la suspensión en forma de partículas crudas,
 - d) lavar,
 - e) secar,
 - f) sinterizar a una temperatura de sinterizado superior a 1300°C con el fin de obtener partículas sinterizadas,
- 60
- 65

siendo la temperatura de sinterizado superior a 1400°C, preferentemente superior a 1425°C:

- 5 (C1) si la suspensión no contiene ningún compuesto de Mn, Zn, Cu, Pr, Nd, Sr, La, Ba o Fe, es decir, si el aditivo en las partículas sinterizadas es CaO, o
- 10 (C2) si la suspensión es tal que el contenido molar en CeO₂ de las partículas sinterizadas obtenidas al final de la etapa f), en porcentaje molar sobre la base de la suma de ZrO₂, CeO₂ e Y₂O₃, está comprendido entre 10% y 11%.
- 15 12. Mezcla particulada que comprende partículas de ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, Y₂O₃ y un aditivo seleccionado de entre CaO y/o un óxido de manganeso y/o La₂O₃ y/o SrO y/o BaO y/o partículas de precursores de estos óxidos, en proporciones tales como, por sinterizado de dicha mezcla particulada, se obtenga una partícula sinterizada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 20 13. Mezcla particulada según la reivindicación anterior, en la que el tamaño medio es inferior a 1 µm.
14. Molino que contiene partículas sinterizadas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o fabricadas de acuerdo con un procedimiento según la reivindicación 11.
15. Utilización de partículas sinterizadas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o fabricadas de acuerdo con un procedimiento según la reivindicación 11, como medios de molienda.

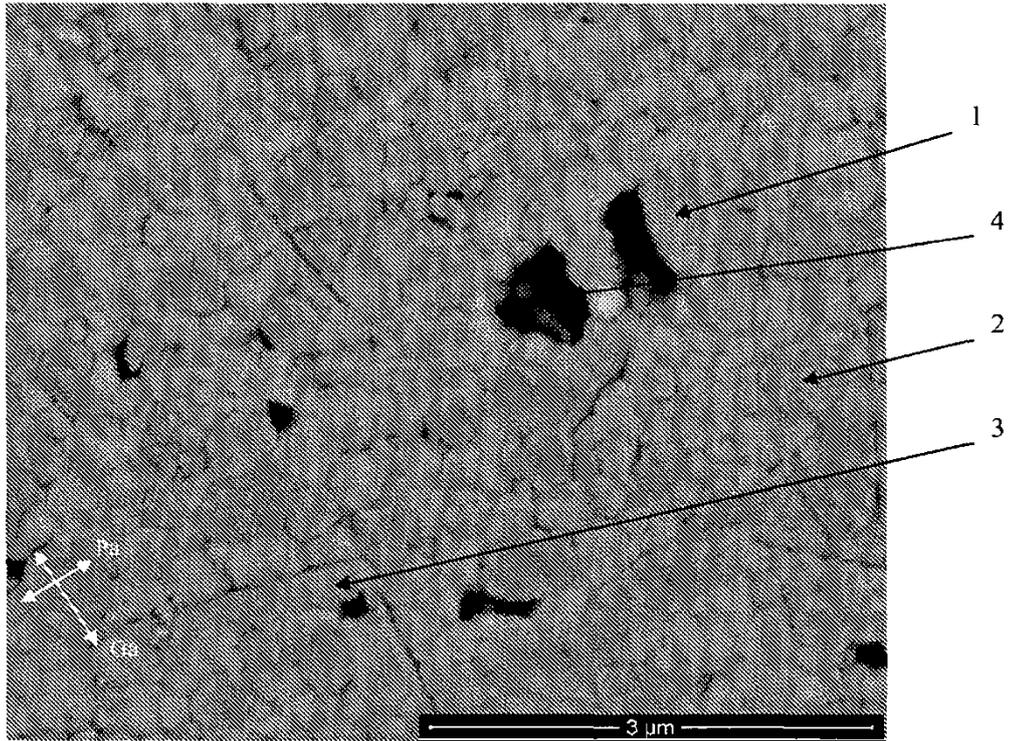


Fig. 1