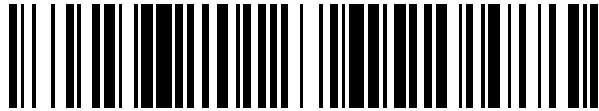


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 680**

51 Int. Cl.:

C04B 35/01 (2006.01)

C04B 35/109 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2010 E 10728113 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 2569385**

54 Título: **Granos abrasivos a base de corindón de zirconio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2015

73 Titular/es:

**CENTER FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES
RESEARCH & DEVELOPMENT C.A.R.R.D. GMBH
(100.0%)
Seebacher Allee 64
9524 Villach, AT**

72 Inventor/es:

GEBHARDT, KNUTH

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 530 680 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

Granos abrasivos a base de corindón de zirconio

La presente invención se refiere a granos abrasivos a base de corindón de zirconio fundido en un horno de arco eléctrico con las características del preámbulo de la reivindicación 1.

5 Partículas cerámicas de este género que se producen mediante enfriamiento extremadamente rápido de un material fundido de óxido de aluminio y óxido de zirconio son conocidas desde hace muchos años y se emplean exitosamente como granos abrasivos y/o materiales refractarios. Principalmente al usar como granos abrasivos se ha demostrado que altas porciones de modificación tetragonal de alta temperatura del óxido de zirconio en el producto tienen un efecto ventajoso sobre la calidad y el rendimiento de abrasión de los granos abrasivos. La modificación de alta temperatura del óxido de zirconio en el corindón de zirconio fundido habitualmente se obtiene enfriando rápidamente, de manera brusca, el material fundido de óxido de aluminio y óxido de zirconio en presencia de óxidos metálicos activos, generalmente conocidos como estabilizantes para la modificación de alta temperatura, tales como óxido de titanio, óxido de itrio, óxido de magnesio, óxido de calcio u otros.

15 De esta manera, en la US 5,525,135 (EP 0 595 081 B1) se describe un grano abrasivo a base de corindón de zirconio en el cual está presente en más de 90% en peso del óxido de zirconio en forma de modificación tetragonal de alta temperatura. La estabilización de la fase de alta temperatura se efectúa en este caso adicionando óxido de titanio en presencia de carbón como agente de reducción en el material fundido líquido y rápidamente enfriando de manera brusca a continuación el material fundido. De esta manera se generan compuestos de titanio reducidos en forma de subóxidos, carburos y/o oxcarburos, en cuyo caso la estabilización de las fases de alta temperatura del óxido de zirconio probablemente se efectúa por medio de los subóxidos del titanio.

25 En la US 7,122,064 B2 (EP 1 341 866 B1) se describen granos abrasivos a base de corindón de zirconio en los cuales la fase de alta temperatura del óxido de zirconio también se estabiliza con compuestos de titanio en una forma reducida, principalmente en forma de óxidos, subóxidos, carburos y/o oxcarburos. Los granos abrasivos descritos en la EP 1 341 866 B1 tienen adicionalmente un contenido de compuestos de silicio entre 0.2 y 0.7 % en peso, expresado como SiO_2 . Aunque el efecto estabilizante de los compuestos reducidos de titanio se disminuye significativamente por la adición de SiO_2 , la viscosidad del material fundido también disminuye en gran medida al mismo tiempo, por lo cual se facilita el enfriamiento brusco del material fundido, en cuyo caso el material líquido se vierte entre placas metálicas. Esto tiene un efecto positivo en la estructura del grano abrasivo terminado de modo que, de esta manera puede lograrse una estructura cristalina particularmente fina y homogénea, la cual aparte de tener porciones tan altas como son posibles de modificación de alta temperatura del óxido de zirconio, es otro criterio importante para la calidad del producto.

35 En la US 4,457,767 se describe un grano abrasivo de corindón de zirconio que contiene entre 0.1 y 2 % en peso de óxido de itrio, el cual es conocido como estabilizante para las modificaciones de alta temperatura del óxido de zirconio. Se conoce que el efecto estabilizante del Y_2O_3 es más pronunciado para las fases de alta temperatura del óxido de zirconio que en el caso de TiO_2 reducido, de modo que tiene que emplearse comparativamente menos Y_2O_3 para obtener porciones comparables de fases de alta temperatura.

Granos abrasivos a base de corindón de zirconio pertenecen hoy en día a los granos abrasivos convencionales más importantes para el procesamiento de los más diversos tipos de acero, y por lo tanto se han hecho grandes esfuerzos en todo el mundo para mejorar el rendimiento de estos granos abrasivos.

40 De esta manera, en la US 7,011,689 B2 se describen granos cerámicos fundidos de corindón de zirconio que contienen preferiblemente 35 a 50 % en peso de óxido de zirconio, 48 a 65 % en peso de óxido de aluminio, por debajo de 0.4 % en peso de SiO_2 y hasta 10 % en peso de al menos uno de los óxidos del grupo de óxido de itrio, óxido de titanio y óxido de magnesio. Los granos cerámicos de este tipo se funden en presencia de carbono y metal de aluminio como agente de reducción. En este caso se ha intentado mejorar la calidad mediante un control particular del proceso en el cual, por una parte, se ha empleado un aluminio metálico en combinación con carbón como agente de reducción y, por la otra, se ha operado el horno de arco eléctrico a una tensión de 175 a 205 V con una energía específica de 2.5 - 4 kWh por kilogramo de material empleado a fin de hacer el producto generado de esta manera menos susceptible a la oxidación. Como estabilizantes en la US 7,011,689 B2 se describen el óxido de itrio, el óxido de titanio y el óxido de magnesio, en cuyo caso se ha llegado a la conclusión que se prefieren modalidades estabilizadas con itrio (columna 16, renglones 16-18). Una combinación de óxido de titanio y óxido de itrio como estabilizantes se describe en el ejemplo 22 para un material con un contenido de 28.1 % en peso de óxido de zirconio. La proporción de óxido de titanio a óxido de itrio se encuentra en este caso en alrededor de 4:1. Con 0.25% en peso, el óxido de itrio se encuentra en una concentración tan baja que se sabe que presenta sólo un efecto estabilizante extremadamente bajo. No se especifican ventajas particulares para esta combinación y más bien, se describe que el producto se encuentra por fuera de la invención debido a su porosidad.

En la US 2008/0028685 A1 se describe una mezcla de granos de corindón de zirconio fundidos que presentan 40 a 45.5% en peso de óxido de zirconio, 46 a 58 % en peso de óxido de aluminio, hasta 10 % en peso de aditivos, menos de 0.8 % en peso de SiO₂ y menos de 1.2 % en peso de impurezas. Los granos de corindón de zirconio se caracterizan porque tienen menos de 2% de inclusiones y porque la concentración de nódulos globulares, medidos sobre una superficie cortada de un grano aleatorio de esta mezcla, en al menos el 50% de los casos es de más de 500 glóbulos por mm². Como posibles aditivos se mencionan óxido de itrio, óxido de titanio, óxido de magnesio y de calcio, óxido de neodimio, lantano, cerio, disprosio y erbio o algún otro compuesto de la familia de las tierras raras o mezclas de las mismas, en cuyo caso en la reivindicación 20 se cuantifica la cantidad de aditivos y se describen explícitamente como posibles aditivos el óxido de itrio con 0.1 a 1.2 % en peso y/o óxido de titanio con 0.1 a 3 % en peso y/o óxido de silicio con menos de 0.4 % en peso en presencia de óxido de zirconio con 42 a 44 % en peso. Sin embargo, no se menciona de manera concreta ni se pone de relieve una combinación de estos aditivos.

La producción direccionada de nódulos e inclusiones con los cuales se caracterizan los granos de corindón de zirconio no es el objeto del documento arriba mencionado, más bien los productos se producen de manera convencional a partir de las materias primas en el material fundido y a continuación se analizan los granos obtenidos de esta manera, en cuyo caso, aparte de otros estudios, se analizan ópticamente las concentraciones de nódulos e inclusiones sobre las secciones talladas.

Puesto que se conoce que la estructura del corindón de zirconio tiene influencia en su desempeño, se ha intentado caracterizar la estructura mediante nódulos e inclusiones existentes a fin de poder ordenar de esta manera las mezclas de granos cuya estructura y concentración de nódulos e inclusiones se caracterizan por un número determinado y debido a esta estructura puede esperarse un rendimiento determinado. Por lo tanto, el presente documento describe teóricamente un nuevo tipo de control de calidad de salida para un producto ya conocido.

Una combinación de óxido de itrio con óxido de titanio es conocida a partir de la EP 0 480 678 A2, en la cual, en la página 6 en la tabla 1, se describe un grano abrasivo (ejemplo E) que tiene una composición química que contiene 57% en peso de óxido de aluminio, 39.5% en peso de óxido de zirconio, 0.5% en peso de óxido de itrio y 2.12% en peso de óxido de titanio. El objetivo de esta solicitud es producir un abrasivo para esmeril lado a base de corindón de zirconio, que debe tener un contenido de fase tetragonal de máximo 30% en peso, con base en el contenido de peso total de óxido de zirconio. El producto se funde en condiciones oxidantes y después del enfriado brusco del material fundido se somete a un tratamiento térmico al aire, a fin de obtener, mediante conversión de las fases de alta temperatura del óxido de zirconio en la fase monoclinica, termodinámicamente estable, un producto cuyos contenidos de óxido de zirconio tengan menos de 30% en peso de fase tetragonal.

En la JP 1 614 974 se describen corindones de zirconio que contienen óxido de titanio y óxido de itrio, los cuales presentan altos contenidos de óxido de zirconio en la fase tetragonal de alta temperatura. Sin embargo, el producto descrito en el documento no se produce en condiciones reductoras. De esta manera, de los ejemplos en las tablas 8 y 9 es evidente que el óxido de titanio presente en el producto no muestra ninguna influencia en la estabilización de la fase tetragonal de alta temperatura. Un producto (ejemplo 14) con aproximadamente 6 % en peso de óxido de titanio tiene solamente, por ejemplo, un contenido de 34.2 % en peso de óxido de zirconio tetragonal, respecto del contenido total de óxido de zirconio.

Por lo tanto, el estado de la técnica puede resumirse tal como sigue: a partir de la EP 1 341 866 B1 se conocen granos abrasivos de alto desempeño a base de Al₂O₃ y ZrO₂ fundidos en horno de arco eléctrico, en los cuales la fase de temperatura alta del óxido de zirconio se estabiliza con compuestos de titanio reducidos. A partir de la US 4,457,767 se conocen corindones de zirconio de alto desempeño, comparables, los cuales están dopados con 0.1 a 2 % en peso de óxido de itrio, con cuya ayuda se estabiliza la modificación de alta temperatura del óxido de zirconio. Además, se conocen composiciones en las que se emplea óxido de titanio junto con óxido de itrio, en cuyo caso, no obstante, la estabilización proviene única y exclusivamente del óxido de itrio, puesto que no se operó en condiciones reductoras, o las condiciones de producción se eligen de tal modo que solamente se presentan contenidos extremadamente bajos de la fase tetragonal.

Aunque en la reciente literatura de patentes también se mencionan óxido de titanio y óxido de itrio, uno al lado del otro en calidad de estabilizantes, este tema nunca fue seguido o tomado por expertos en la materia, puesto que no había indicio alguno para reconocer que pudieran lograrse mejoramientos del producto en una combinación de este tipo. De esta manera, incluso en la más reciente literatura de patentes, citada al principio, no se describen intentos en esta dirección.

En sus esfuerzos por mejorar el nivel de desempeño de granos abrasivos de coro mundo de zirconio, la solicitante de la presente invención ha investigado en gran detalle el modo de acción de los diferentes estabilizantes. Para este propósito, se estudió la distribución de fase de óxido de zirconio en corindones de zirconio fundidos colados por primera vez con el llamado método Rietveld. Este método se basa en difracción de polvo de rayos X y, por medio de las intensidades de reflejo obtenidas, permite una determinación cuantitativa de las diferentes fases de un compuesto. La ventaja particular del método Rietveld en el caso del corindón de zirconio consiste en que con ayuda de este método de determinación se analiza cuantitativamente, de manera relativamente exacta, la distribución de

fases y, ante todo, puede diferenciarse incluso entre la fase tetragonal y cúbica de alta temperatura del óxido de zirconio.

En la literatura de patentes citada al principio también se determinan efectivamente los contenidos de fases de temperatura alta mediante difracción de rayos X, aunque solamente se usan intensidades de tres picos en el rango entre 28° y 32° (2θ) en calidad de base para el análisis cuantitativo. Una desventaja de esta determinación es que es poco exacta y no se distingue entre la fase cúbica la fase tetragonal de temperatura alta ya que el pico investigado para las fases de alta temperatura aparece en aproximadamente 30° (2θ) a partir de un solapamiento casi completo de los reflejos individuales respecto de las dos fases de temperatura alta [véase también para esto C.J. Howard, R.J. Hill, Journal Materials Science, 26 (1991)]. En la literatura de patentes citada arriba también se describe, por lo tanto, casi exclusivamente la fase tetragonal como fase de alta temperatura. En los pocos documentos en los cuales además de la fase tetragonal, también se menciona la fase cúbica, no pueden encontrarse datos de cómo se determinaron las fases.

En contraposición al método convencional, con el análisis de Rietveld se usa el rango de medición total [en el caso de los resultados de medición usados aquí entre 20° y 80° (2θ)] para el análisis cuantitativo de la composición, en cuyo caso las intensidades y el ángulo de reflejo medidos se comparan con un cálculo teórico de las fases cristalinas esperadas. En el caso de una buena coincidencia puede suponerse que el análisis cuantitativo se confirma suficientemente.

De manera sorprendente, se ha encontrado en estos estudios que los dos estabilizantes Y₂O₃ y TiO₂ reducido en el caso de corindón de zirconio fundido en un horno de arco eléctrico difieren no solamente en su efectividad sino también en su modo de acción. De esta manera, al estabilizarse con compuestos de óxido de titanio reducidos se obtienen contenidos relativamente altos de la fase cúbica, mientras que el óxido de itrio como estabilizantes en condiciones de fusión del corindón de zirconio proporciona de modo predominante la fase tetragonal de alta temperatura.

A partir de este hallazgo se examinaron específicamente diferentes concentraciones y combinaciones de los estabilizantes individuales y su efectividad. Los resultados más importantes de estas investigaciones se resumen en los siguientes ejemplos, así como en las figuras 1 a 3.

Ejemplo 1 (preparación de las muestras)

Para preparar las muestras para los análisis se fundieron respectivamente cerca de 400 kg de una mezcla de alúmina (AC 34 empresa rio Tinto Alcan, Gardanne), concentrado de baddeleyita (Kovdorsky GOK), arena de zirconio (Coferal Mineralien GmbH /composición: 66 % en peso de ZrO₂, 32 % en peso de SiO₂; 1,2 % en peso de Al₂O₃) y coque de petróleo con diferentes cantidades de arena de rutilo (Coferal Mineralien GmbH /composición: 96% de TiO₂, 1,5% de SiO₂) y/u óxido de itrio (Treibacher Industrie AG) en horno de arco eléctrico de tres fases, a una tensión de 91 V y una entrada de potencia de 1400 kW. Después de fundir completamente toda la mezcla de materia prima (aproximadamente 1 hora), el material fundido se vertió respectivamente, de acuerdo con EP 0 593 977, en una hendidura de aproximadamente 3 a 5 mm entre placas metálicas. Las placas de corindón de zirconio enfriadas bruscamente se trituraron después del enfriamiento completo de manera habitual con trituradores de mandíbula, trituradores de rodillo, molinos de rodillo o trituradores de cono y se tamizan hasta fracciones de tamaño de grano deseado. Además del coque de petróleo, también puede usarse ventajosamente Al metálico en calidad de agente de reducción, en cuyo caso una porción del coque de petróleo se reemplaza con Al metálico.

En la tabla 1 se compilan las composiciones porcentuales de las mezclas individuales para las diferentes muestras preparadas en el contexto de la presente solicitud.

Tabla 1

Muestra	Composición química de las mezclas (% en peso)					
	Alúmina	Baddeleyita	Arena de zirconio	Coque de petróleo	Rutilo = arena	Y ₂ O ₃
A	54.5	35.0	8.0	2.0	-	0.5
B	54.0	35.0	8.0	2.0	-	1.0
C	53.5	34.5	8.0	2.0	-	2.0
D	53.0	34.0	8.0	2.0	-	3.0
E	53.5	34.5	8.0	2.0	2.0	-
F	53.0	34.0	8.0	2.0	3.0	-
G	52.5	33.5	8.0	2.0	4.0	-
H	53.0	34.5	8.0	2.0	2.0	0.5

Muestra	Composición química de las mezclas (% en peso)					
	Alúmina	Baddeleyita	Arena de zirconio	Coque de petróleo	Rutilo = arena	Y ₂ O ₃
I	52.0	33.5	8.0	2.0	3.0	0.5
J	53.0	34.0	8.0	2.0	2	1
K	52.5	33.5	8.0	2.0	3	1
L	52.0	33.0	8.0	2.0	4	1
M	53.0	34.0	8.0	2.0	1	2
N	52.5	33.5	8.0	2.0	1	3

Ejemplo 2 (análisis de Rietveld)

5 Para los análisis de Rietveld se sometieron muestras más pequeñas de las muestras respectivas a una trituración en un molino de vibración hasta una fracción < 45 µm. Luego el polvo se aplicó respectivamente sobre un soporte plano de muestras para un difractor de rayos X. Como difractor de rayos X se empleó un Bruker D8 Advance (Bruker AXS GmbH). Se midió en el rango entre 20° a 80° (2θ) con una amplitud de paso de 0.02° por 80 segundos mientras se hacía girar la muestra. Como fuente de radiación se empleó un tubo de rayos X con ánodo de cobre, disponible en el comercio, en cuyo caso las mediciones se efectuaron sin monocromador, con radiación de Cu K_{α/β}. Como modelo inicial para los cálculos de Rietveld se emplearon datos de la literatura. De esta manera, los datos para óxido de zirconio monoclinico provenían del Journal of Applied Crystallography, 29, (1996), 707-713, los datos para óxido de zirconio cúbico de Acta Crystallographica B, 39, (1983), 86, y los datos para óxido de zirconio tetragonal del Journal of Materials Science, 30, (1995), 1621-1625.

Ejemplo 3 (ensayos de abrasión)

15 De manera paralela a los cálculos cuantitativos de la distribución de fases, se realizaron ensayos de abrasión con las muestras correspondientes, en cuyo caso el material se ensayó en discos de fibra vulcanizados y en discos de separación.

Ensayo de abrasión I (discos de fibra vulcanizados)

20 Para la preparación de los discos se recubrieron discos de fibra vulcanizados disponibles comercialmente con un espesor de 0.8 mm por medio de una cuchilla de racla, con una capa base de aglutinante compuesta de 56% en peso de resinas fenólicas (de la empresa Hexion Speciality Chemicals GmbH), 40 % en peso de carbonato de calcio y 6 % en peso de agua. El grano abrasivo (corindón de zirconio puro de tamaño de grano tamizado NP 40) se dispersó de modo electrostático con una densidad de dispersión de aproximadamente 650 g/m³. Después de secar o curar la capa base se aplicó una capa de cobertura compuesta de 54 % en peso de resina fenólica (empresa Hexion Speciality Chemicals GmbH), 20 % en peso de carbonato de calcio, 20 % en peso de KBF₄ y 6 % en peso de agua. Los discos se secaron y curaron de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Después de almacenar por 12 horas en una habitación climatizada se flexibilizaron los discos y se troquelaron con una matriz circular para lograr el tamaño final apropiado.

30 En los ensayos de abrasión se usaron barras redondas de acero hechas de acero inoxidable X5CrNi18-10 (número de material 1.4301) con un diámetro de 20 mm, en cuyo caso las barras se introdujeron en ángulo recto con una presión de contacto constante de 16 N/cm² contra el disco. La velocidad radial del disco en el dado fue en promedio de 30 m/s, en cuyo caso la pieza de trabajo se movía sobre la rueda de modo alternante hacia el centro y hacia fuera del centro a 25 mm/s. A fin de impedir un sobrecalentamiento prematuro de la pieza de trabajo, el punto de contacto entre la pieza de trabajo y el disco se enfrió con aire comprimido.

35 Los resultados de los análisis de Rietveld así como los resultados de abrasión para las muestras reforzadas una vez se compilan en la siguiente tabla 2.

Los resultados de abrasión de la tabla 2 se muestran adicionalmente en forma de gráficos en las figuras 1 y 2, en cuyo caso la figura 1 muestra el desbaste total (g) en un diagrama frente al tiempo (intervalos respectivos de 30 segundos) para diferentes corindones de zirconio estabilizados con Y₂O₃, mientras que en la figura 2 se muestran los resultados análogos para diferentes corindones de zirconio estabilizados con TiO₂ reducido.

40

Tabla 2

Muestra	Dopaje (% en peso respecto de todo el grano abrasivo)		Distribución de fases del óxido de zirconio (% en peso respecto del contenido total de ZrO ₂)					Cantidad o desempeño de desbaste después de 28 intervalos, cada uno de 30 segundos	
	TiO ₂	Y ₂ O ₃	Método de Rietveld			Conv.		g	(%)
			K*	T**	M***	K+T	K+T		
A	-	0.5	5	45	50	50	75	183.9	80
B	-	1.0	10	65	25	75	90	229	100
C	-	2.0	15	75	10	90	100	230.7	100
D	-	3.0	18	82	0	100	100	205.8	90
E	2.0	-	20	30	50	50	89	210.5	92
F	3.0	-	25	41	34	66	96	229.7	100
G	4.0	-	60	22	18	82	100	218.1	95

Notas en la tabla 2:
K* = óxido de zirconio cúbico
T** = óxido de zirconio tetragonal
M*** = óxido de zirconio monoclinico
B = en el contenido de Y₂O₃ corresponde a NZ Plus® disponible comercialmente (Saint-Gobain, Grains and Powders (Granos y Polvos))
F = corresponde al Alodur® ZK40 comercialmente disponible (Treibacher agente de abrasión)

- 5 Primero se debe anotar en general que los valores determinados mediante el método de Rietveld para las fases de alta temperatura se encuentran por debajo de los valores que se determinan con los métodos convencionales lo cual podría atribuirse a que con el método de Rietveld se registra matemáticamente todo el rango de medición, mientras que en caso de los métodos convencionales para la determinación cuantitativa solamente se usan tres picos seleccionados, particularmente intensos. De esta manera, los contenidos en peso de las fases de alta temperatura descritas en la literatura para corindón de zirconio fundido en un horno de arco eléctrico no pueden compararse directamente con aquellos que ahora han sido determinados por medio del método Rietveld.
- 10 Del estado de la técnica se conoce que el efecto estabilizante del óxido de itrio es más pronunciado que aquel de los compuestos de titanio reducidos, lo cual también se desprende de modo ostensible a partir de los resultados en la tabla 2. De manera sorprendente se ha encontrado ahora adicionalmente que los dos estabilizantes difieren no solamente en su efectividad sino también en su modo de acción. De esta manera, al estabilizar con compuestos de titanio reducidos se obtienen contenidos relativamente altos de fase cúbica, mientras que el óxido de itrio como
- 15 estabilizante, en las condiciones de fusión del corindón de zirconio, proporciona de manera preponderante la fase tetragonal de alta temperatura.
- 20 Para las muestras dopadas una vez, los ensayos de abrasión proporcionaron el resultado unívoco de que adicionando una cantidad determinada de estabilizante se logra un resultado óptimo y adicionar más es contraproducente y no puede lograrse un mayor incremento del desempeño de abrasión, incluso si en tal caso se incrementan aún más los contenidos de fases de alta temperatura. Esto se encontró tanto para el óxido de itrio, como también para el óxido de titanio, en cuyo caso los contenidos en peso óptimos respectivos son distintos. De este manera, lo óptimo para el óxido de itrio se encuentra entre 1.0 y 2.0 % en peso, mientras que lo óptimo para óxido de titanio reducidos se encuentra entre 3.0 y 3.5 % en peso. Una mayor adición del mismo estabilizante proporciona en ambos casos un empeoramiento del producto, lo cual puede explicarse probablemente porque la
- 25 concentración elevada de los iones extraños en el corindón de zirconio empeora la resistencia del grano y por lo tanto conduce a una pérdida más rápida de capacidad de corte del grano abrasivo lado en el ensayo de abrasión.
- 30 Una vez se hubo establecido que los estabilizante respectivos mostraron un efecto diferente, en el marco de estos estudios también se ensayaron por primera vez de manera dirigida combinaciones de los dos estabilizantes diferentes, en cuyo caso sorpresivamente se encontró que en un rango, en el cual se logra un resultado óptimo para un estabilizante individual en términos del efecto logrado sobre el desempeño como grano abrasivo, un mayor incremento de la cantidad total de estabilizante no solamente es inocuo, sino que incluso tiene un efecto positivo en el desempeño del grano abrasivo si la cantidad adicional de estabilizante proviene de un segundo, diferente, tipo de estabilizante. Los resultados correspondientes se compilan en la tabla 3.

Tabla 3

Muestra	Dopaje (% en peso respecto de todo el grano abrasivo)		Distribución de fases de acuerdo con Rietveld (% en peso respecto del contenido total de ZrO ₂)				Cantidad o desempeño de desbaste después de 28 intervalos, cada uno de 30 segundos	
	TiO ₂	Y ₂ O ₃	K	T	M	K+T	g	(%)
H	2	0.5	20	50	30	70	229.7	100
I	3	0.5	25	48	27	73	241.5	105
J	2	1	25	60	15	95	279	121
K	3	1	28	66	5	98	305.7	133
L	4	1	32	66	2	98	261.8	114
M	1	2	20	73	7	93	253.3	110
N	1	3	20	80	0	99	218.1	95

Notas en la tabla 3:
 K* = óxido de zirconio cúbico
 T** = óxido de zirconio tetragonal
 M*** = óxido de zirconio monoclinico

Los resultados de abrasión reproducidos en la tabla 3 se muestran en forma de gráficos en las figuras 3 y 4.

5 De la tabla y de las representaciones gráficas puede verse que el desempeño de un grano abrasivo que se estabiliza con aproximadamente 3% en peso de compuestos de óxido de titanio reducidos puede incrementarse en más de 30% al adicionar 1% en peso de óxido de itrio. Hasta ahora no se ha encontrado una explicación definida para este efecto sinérgico inesperado de los dos estabilizantes diferentes el cual surge en particular cuando predominan los compuestos de óxido de titanio reducidos.

Ensayo de disco de separación

10 Para asegurar los resultados encontrados se realizaron ensayos adicionales de disco de separación.

15 Para esta serie de ensayos se seleccionaron discos de separación de la especificación R-T1 180x3x22.5. Primero se produjo una mezcla a presión consistente de 75 % en peso de corindón de zirconio con tamaño de grano F36, 5 % en peso de resina líquida, 12 % en peso de resina en polvo de la empresa HEXION Speciality Chemicals GmbH, 4 % en peso de tiritita y 4 % en peso de criolita. Para producir los discos se moldearon 160 g de la mezcla a presión sobre un tejido disponible comercialmente y se comprimió a 200 bar y curó de acuerdo con datos del fabricante de resina.

20 Para el ensayo de abrasión se usaron barras redondas de acero hechas de acero inoxidable X5CrNi18-10 (número de material 1.4301) con un diámetro de 20 mm. Las operaciones de separación se realizaron a un número de revoluciones del disco de 8000 revoluciones por minuto y con un tiempo de corte de 3 segundos. Después de 12 cortes se determinó la pérdida de disco con base en la reducción en diámetro de los discos. A partir del cociente de desbaste de material y pérdida del disco se calculó el valor G.

Tabla 4

Muestra	Dopaje (% en peso respecto de todo el grano abrasivo)		Valor G	
	TiO ₂	Y ₂ O ₃		
B	-	1.0	4.9	100 %
F	3.0	-	5	102 %
H	2	0.5	5.2	106 %
I	3	0.5	5.4	110 %
J	2	1	5.8	118 %
K	3	1	6.2	126 %
N	1	3	4.7	96 %

25 De esta manera puede afirmarse que el rendimiento de abrasión de los granos abrasivos a base de Al₂O₃ y ZrO₂ fundidos en horno de arco eléctrico, con un contenido de Al₂O₃ entre 52 y 62 % en peso y un contenido de ZrO₂

ES 2 530 680 T3

entre 35 y 45 % en peso, puede mejorarse ostensiblemente si se emplean, expresados como TiO_2 , entre 1 y 5 % en peso de compuestos de titanio en una forma reducida, principalmente en forma de óxidos y/o subóxidos y/o carburos y/o oxcarburos y/o oxicarbonitruros y/o siliciuro, conjuntamente con Y_2O_3 entre 0.5 y 3.0 % en peso, en calidad de estabilizantes para las fases de alta temperatura del óxido de zirconio en presencia de carbón, en cuyo caso la proporción de peso de TiO_2 a Y_2O_3 es de 1:2 a 5:1.

En el producto correspondiente se encuentran presentes juntos al menos 70 % en peso del ZrO_2 , respecto del contenido total de ZrO_2 , en la modificación de alta temperatura cúbica y tetragonal, en cuyo caso es de anotar que los valores correspondientes deben determinarse con el método de Rietveld. Además, es ventajoso si las materias primas empleadas presentan contenidos de SiO_2 de maniobra suficiente para que en el producto se encuentren presentes compuestos de Si entre 0.2 y 0.7% en peso, expresados como SiO_2 . Además es de notar que en el horno de arco eléctrico SiO_2 se reduce a SiO en gran parte y se evapora de modo que tienen que estar presentes cantidades ostensiblemente superiores en las sustancias de salida.

El contenido de carbono total en el producto se encuentra entre 0.03 y 0.5 % en peso, mientras que en la mezcla de partida se emplean ventajosamente 0.5 y 5 % en peso de carbón en calidad de agente de reducción, el cual se consume principalmente para reducir el óxido de titanio, y en este caso se escapa del material fundido en gran parte en forma de CO. Una modalidad ventajosa de la presente invención prevé que además del carbón se utilice aluminio metálico como agente de reducción, en cuyo caso se reemplaza una parte del carbón por metal de aluminio y se emplean preferiblemente mezclas en proporción de 1:1.

Además de los componentes arriba descritos, el producto puede contener adicionalmente hasta 3.0 % en peso de impurezas ocasionadas por la materia prima, sin que por eso sufra la calidad del producto.

Una modalidad ventajosa de la presente invención prevé que el contenido de compuestos de titanio, expresados como TiO_2 , sea de 1.5 % en peso a 4.0 % en peso y el contenido de Y_2O_3 sea de 0.5 % en peso a 2.0 % en peso, cada uno respecto del peso del grano abrasivo ya terminado, en cuyo caso el contenido de compuestos de titanio, expresados como TiO_2 , conjuntamente con el contenido de Y_2O_3 se encuentre entre 2.0 y 6.0 % en peso, preferiblemente entre 3.0 y 5.0 % en peso, respecto del peso del grano de abrasión ya terminado.

La sinergia en la combinación de ambos estabilizantes con respecto al desempeño de abrasión se pronuncia particularmente si la proporción de peso de $TiO_2:Y_2O_3$ es de 2:1 a 4:1.

Resultados particularmente buenos pueden lograrse con granos abrasivos a base de corindones de zirconio fundidos en horno de arco eléctrico, en los cuales se encuentra presente más de 20 % en peso del contenido total de óxido de zirconio en la fase cúbica y más de 50% en peso del contenido total de óxido de zirconio en la fase tetragonal, en cuyo caso la determinación de la distribución de fases se basa en el método de Rietveld.

REIVINDICACIONES

1. Granos abrasivos a base de Al_2O_3 y ZrO_2 fundidos en horno de arco eléctrico con un contenido de
- Al_2O_3 entre 52 y 62 % en peso,
 - ZrO_2 entre 35 y 45 % en peso, en cuyo caso en total al menos 70 % en peso del ZrO_2 , respecto del contenido total de ZrO_2 , se encuentra en la modificación tetragonal y cúbica de alta temperatura,
 - compuestos de titanio en una forma reducida, principalmente en forma de óxidos y/o subóxidos y/o carburos y/o oxicarburos y/o oxicarbonitruros y/o siliciuros, entre 1 y 5 % en peso, expresados como TiO_2 ,
 - Y_2O_3 entre 0.5 y 3.0 % en peso,
 - compuestos de Si entre 0.2 y 0.7 % en peso, expresados como SiO_2 , un
- 5
- carbón total entre 0.03 y 0.5 % en peso e
 - impurezas ocasionadas por la materia prima de menos de 3.0 % en peso, caracterizados porque la proporción de peso de TiO_2 a Y_2O_3 es de 1:2 a 5:1.
- 10
2. Granos abrasivos de acuerdo con la reivindicación 1,
- 15
- caracterizados porque el contenido de compuestos de titanio, expresados como TiO_2 , es de 1.5 % en peso a 4.0 % en peso y el contenido de Y_2O_3 es de 0.5 % en peso a 2.0 % en peso, cada uno respecto del peso del grano abrasivo terminado.
- 20
3. Granos abrasivos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,
- caracterizados porque el contenido de compuestos de titanio, expresados como TiO_2 , conjuntamente con el contenido de Y_2O_3 se encuentra entre 2.0 y 6.0 % en peso, preferiblemente entre 3.0 y 5.0 % en peso, respecto del peso del grano abrasivo terminado.
- 25
4. Granos abrasivos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,
- caracterizados porque la proporción de peso de TiO_2 : Y_2O_3 es de 2:1 a 4:1.
- 30
5. Granos abrasivos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,
- caracterizados porque en los granos abrasivos más del 20% en peso del óxido de zirconio se presenta en la fase ICA de alta temperatura y más del 50% en peso del óxido de zirconio se presenta en la fase tetragonal de alta temperatura, cada uno respecto del contenido total de óxido de zirconio.

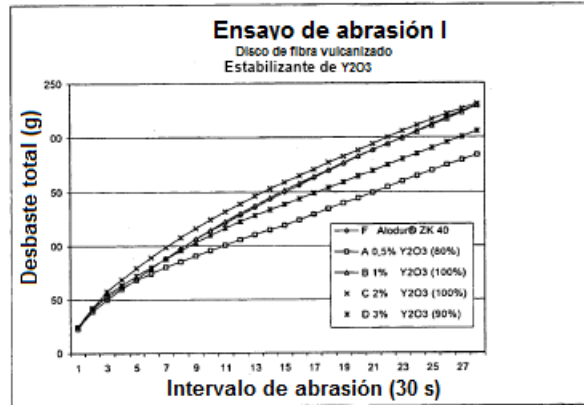


FIG. 1

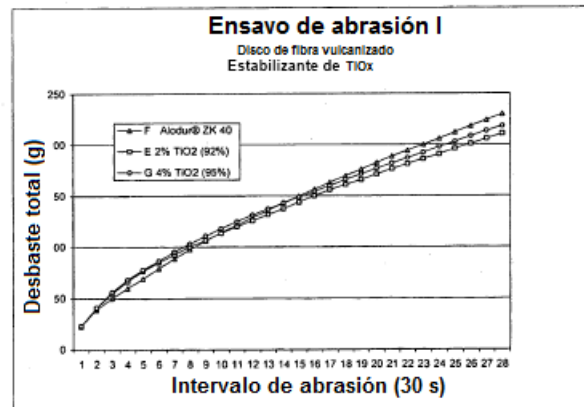


FIG. 2

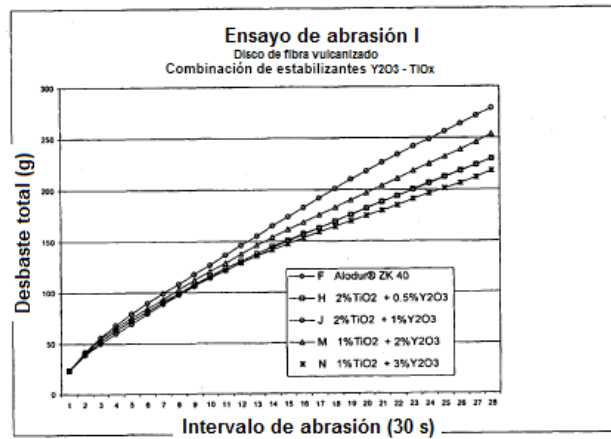


FIG. 3

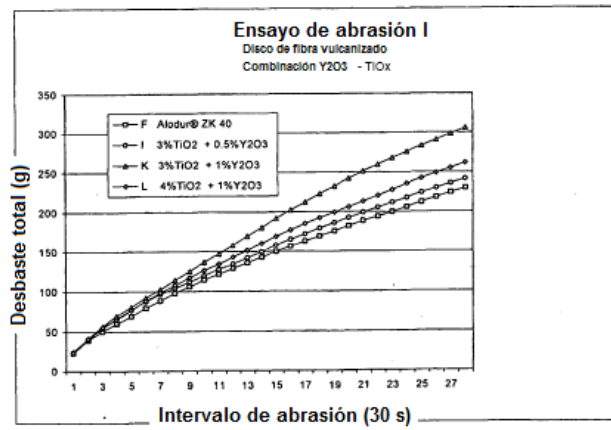


FIG. 4