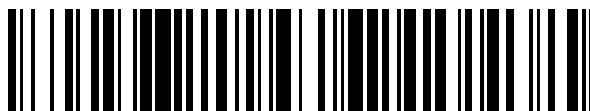


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 743**

51 Int. Cl.:

C04B 35/486 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/628 (2006.01)
C04B 35/488 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
C04B 35/119 (2006.01)
H01B 1/14 (2006.01)
H01B 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2011 PCT/EP2011/061745**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2012 WO12010452**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2011 E 11738189 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2595939**

54 Título: **Cuerpo cerámico erosionable**

30 Prioridad:

19.07.2010 DE 102010036483

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.09.2018

73 Titular/es:

**LEROXID (50.0%)
 Mozartstr. 26
 73269 Hochdorf, DE y
 UNIVERSITÄT STUTTGART, INSTITUT FÜR
 FERTIGUNGSTECHNOLOGIE KERAMISCHER
 BAUTEILE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KERN, FRANK;
 LANDFRIED, RICHARD;
 GADOW, RAINER;
 LEONHARDT, WOLFGANG y
 BURGER, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 681 743 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

Cuerpo cerámico erosionable.

La invención se refiere a un cuerpo cerámico erosionable o que ya se sometió a un tratamiento por erosión con partículas duras eléctricamente conductoras dispersas en una matriz de óxido de aluminio/dióxido de circonio, así como a una aplicación del mismo.

En el documento EP 0 773 201 B1 se indica un cuerpo cerámico de este tipo. Las composiciones citadas en esta publicación contienen siempre una proporción elevada de dióxido de circonio ZrO_2 y partículas cerámicas eléctricamente conductoras en forma de partículas duras en una concentración de 25 a 60% en volumen, en 100% en volumen, de la cantidad total de las partículas cerámicas aislantes y de las partículas cerámicas eléctricamente conductoras. Durante la fabricación, las partículas de dióxido de circonio se estabilizan parcialmente con 3% en moles de Y_2O_3 . Las partículas cerámicas conductoras utilizadas tienen un diámetro medio no superior a 10 μm . Se observó que un proceso de corte por electroerosión con hilo bajo descarga eléctrica no es posible si la proporción de partículas cerámicas conductoras es inferior a 25% en volumen.

Los materiales cerámicos de alto rendimiento poseen una elevada resistencia a la corrosión y al desgaste y normalmente se caracterizan por su resistencia eléctrica elevada. Sin embargo, para la tecnología de erosión son necesarios materiales eléctricamente conductores. El material cerámico de carburo de silicio infiltrado con silicio (SiSiC) y B4C-TiB2 (frágil, rígido) son aquí una excepción. Este material cerámico conduce la corriente eléctrica y se adecúa así, en principio, para la técnica de erosión. Debido a su dureza reducida y a su susceptibilidad a la corrosión, el SiSiC no tiene un papel importante, particularmente para aplicaciones de desgaste. Según el estado de la técnica, actualmente también se erosionan materiales a base de nitrato de silicio, el cual se produce de modo eléctricamente conductor con una mezcla de nitrato de titanio. En la publicación citada anteriormente, se indican materiales de matrices oxídicos erosionables.

La fabricación de materiales cerámicos, de acuerdo como está publicado en dicho documento EP 0 773 201 B1, está asociada a dificultades considerables. Debido a la alta concentración de material duro, la compactación es a veces bastante difícil. Otro aspecto es el coste elevado del polvo fino de material duro. En caso de concentraciones de dióxido de circonio muy elevadas, las mismas afectan negativamente la conductividad térmica.

Diversas realizaciones de cuerpos cerámicos con partículas duras eléctricamente conductoras dispersas en una matriz de óxido de aluminio/dióxido de circonio se describen en D. Ostrovoy et al.: "Mechanical Properties of Toughened $Al_2O_3-ZrO_2-TiN$ Ceramics" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, volumen 18, 1 de enero de 1998 (01-01-1998), páginas 381 a 388. Esta publicación se refiere a la investigación de las propiedades mecánicas de tales cuerpos cerámicos y muestra en la Figura 3 diversas ilustraciones de su estructura.

Otras realizaciones de cuerpos cerámicos de este tipo se encuentran en T. Sato et al.: "Sintering and Fracture Behaviour of Composites based on Alumina-Zirconia (Ytria)-Nonoxides", Journal de Physique; coloquio C1, complementario del n° 2; volumen 47, 1 de febrero de 1986, páginas C1-733-C1-737, documento XP002660580, Japón, así como en Dong-Kyu Kim et al. "Processing and Characterisation of Multiphase Ceramic Composites", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC Society, volumen 91, n° 3, 1 de enero de 2008 (01-01-2008), páginas 799 a 805, documento XP002660581, EE.UU., y en P. BAI, Y, LI: "Study on High Temperature Sintering Processes of Selective Laser Sintered $A1203/ZrO2/TiC$ Ceramics.", SCIENCE OF SINTERING, volumen 41, 1 de enero de 2009 (01-01-2009), páginas 35 - 41, documento XP002660582.

En FUKUHARA, M.: Properties of $(Y)ZrO_2-Al_2O_3$ and $(Y)ZrO_2-Al_2O_3-(Ti\ or\ Si)C$ Composites. En: Journal of the American Ceramic Society., volumen 72(2), páginas 236 - 242 (1989) se describe un material cerámico con una matriz de ZrO_2 y adiciones de Al_2O_3 de 20 a 60% en peso. En esta publicación, se examina el efecto de partículas de TiC en una concentración de hasta 40% en peso sobre la capacidad de refracción. Para explicar el aumento de resistencia entre 20 y 30% en peso de TiC, se realizaron pruebas de conductividad.

La invención tiene como objetivo proporcionar cuerpos cerámicos erosionables del tipo citado al inicio, que se puedan fabricar del modo más sencillo y económico posible y que posean propiedades de los materiales adecuadas para diversos casos de aplicación.

Este objetivo se cumple mediante las características de la reivindicación 1. Una posibilidad de uso ventajosa del cuerpo cerámico se indica en la reivindicación 12.

En pruebas de los inventores, se constató sorprendentemente que, al contrario de las indicaciones del estado de la técnica, materiales cerámicos con partículas duras eléctricamente conductoras dispersas en una matriz de óxido de aluminio/dióxido de circonio, que contienen, como máximo, 45% en volumen de dióxido de circonio, que está parcial o completamente estabilizado, al menos a partir de una proporción de 10% en volumen y, como máximo, 25% en volumen de partículas duras, son erosionables cuando el dióxido de circonio ZrO_2 y las partículas duras están distribuidos homogéneamente en la matriz de dióxido de aluminio. De este modo, también se aseguran las propiedades estables de los materiales. La configuración de la matriz de óxido de aluminio/dióxido de circonio contribuye fundamentalmente a las propiedades de los materiales y a la capacidad de tratamiento, en donde el

contenido de dióxido de circonio también se puede ajustar a una proporción de, como máximo, 40% en volumen, 35% en volumen o 30% en volumen, de modo tal que se influyeran las respectivas propiedades de los materiales.

Es favorable para el tratamiento por medio de erosión que la proporción de partículas duras sea de al menos 16% en volumen.

- 5 Adicionalmente, se demostró que un contenido de dióxido de circonio de 25% en volumen o inferior da como resultado materiales cerámicos ventajosos.

Materiales cerámicos particularmente ventajosos se obtienen cuando el contenido de dióxido de circonio es de aproximadamente 17% en volumen, en donde un contenido más bajo de dióxido de circonio también puede ser ventajoso.

- 10 Diversas variantes de realización y posibilidades de ajuste a diferentes requisitos resultan del hecho de que las partículas duras comprenden, al menos, un material duro del grupo de los carburos, boruros, nitruros y/o carbonitruros conductores de los metales de transición y del tercer grupo principal del Sistema periódico (SP). Es decir, las partículas duras apenas se pueden utilizar en combinaciones con una o más de estas sustancias.

- 15 Realizaciones particularmente ventajosas consisten en el hecho de que las partículas duras comprenden, al menos, un material duro del grupo de TiC, WC, TiN, TiB₂ y Ti(C,N), particularmente del grupo de TiC y WC.

- 20 Para la capacidad de erosión y mejora de las propiedades del cuerpo cerámico, las medidas contribuyen para que se ejecute una estabilización parcial o completa del dióxido de circonio con al menos un óxido del grupo de óxido de itrio, óxido de escandio, óxido de niobio, óxido de galio, óxido de germanio y óxido de titanio y óxidos raros. La estabilización parcial o completa puede ocurrir, por lo tanto, con solo uno de los óxidos o con una mezcla de al menos dos de los óxidos estabilizadores.

- 25 En este caso, realizaciones particularmente ventajosas resultan del hecho de que la estabilización se ejecuta con al menos un óxido del grupo de óxido de itrio, óxido de neodimio, óxido de escandio y óxido de iterbio, particularmente del grupo de óxido de itrio y óxido de niobio. Se prevé que, para la estabilización, se seleccione una proporción de al menos uno de los óxidos, en total, de 0 - 8% en moles. La proporción total de todos los óxidos utilizados para la estabilización también es de hasta 8% en moles.

Una estabilización particularmente ventajosa se alcanza por el hecho de que, para la estabilización parcial, se selecciona una proporción de al menos uno de los óxidos, de 1 - 3% en moles, particularmente de 1,3 - 1,7% en moles.

- 30 La fabricación se puede facilitar por el hecho de que, en el caso de una proporción de dióxido de circonio inferior a 10% en volumen, no es necesaria una estabilización.

Para la estabilización de la fase tetragonal de dióxido de circonio son adecuados polvos post-coprecipitados. Las propiedades del cuerpo cerámico pueden ser influenciadas, de modo ventajoso, por el hecho de que, para la estabilización del dióxido de circonio, las partículas de polvo se revisten con el(los) óxido(s) estabilizador(es) y, durante el proceso de sinterización, se forma un material gradiente de la fase tetragonal.

- 35 Las propiedades del material del cuerpo cerámico, particularmente el comportamiento de sinterización, se pueden facilitar por el hecho de que una fase metálica se introduce en el material cerámico. Esta medida es particularmente adecuada cuando no es necesaria una dureza extremadamente elevada.

- 40 De manera que se alcancen propiedades de los materiales ventajosas, o de modo tal que se influyeran, es adicionalmente ventajoso que partículas metálicas en nanoescala se inserten en la matriz. Con esta medida, se consigue un aumento de dureza y de conductividad.

Como método de fabricación se pueden elegir tanto métodos de sinterización sin presión como métodos de sinterización con presión. A modo de ejemplo se pueden citar: el prensado en caliente, sinterización eléctrica asistida por campo (por ejemplo, SPS - Spark Plasma Sintering), sinterización por microondas, así como la sinterización inicial hasta una porosidad cerrada, seguida de postcompactación isostática posterior.

- 45 Aplicaciones preferidas, en la construcción de herramientas y de moldes, son, por un lado, la formación directa de las cavidades y, por otro lado, las áreas de alimentación. Como aplicación ventajosa adicional, es posible la fabricación de piezas de construcción y de elementos mecánicos de paredes finas y microestructurados, particularmente, se hacen posibles ruedas dentadas con geometría filigrana y una especificación precisa de tolerancias, las cuales ya no se pueden realizar a través de un tratamiento por rectificación (los rectificadores de diamante más pequeños tienen un diámetro de 0,3 mm).

En caso de que la fabricación ocurra a base de una matriz de óxido de aluminio, entonces el cuerpo moldeado cerámico presenta, calculado en materiales cerámicos con matriz de ZrO₂, una conductividad térmica significativamente mejorada, una dureza aumentada, con una resistencia y resiliencia comparables. La resistencia y resiliencia se pueden aumentar adicionalmente a través del llamado método de *coating* (*revestimiento*). La aplicación

del método de *coating* conduce también a una durabilidad hidrotérmica significativamente mejorada. El dióxido de circonio se convierte espontáneamente, particularmente, a una temperatura elevada en presencia de humedad, de la fase tetragonal a la fase monoclinica y, en el proceso, pierde su integridad estructural y resistencia; en caso de herramientas y piezas térmicamente sobrecargadas (T=100 a 150 °C) que son solicitadas con lubricantes de refrigeración, puede ocurrir eventualmente una avería dentro de pocas horas. A través de la incorporación del dióxido de circonio en la matriz de óxido de aluminio, así como a través de la aplicación del método de *coating*, este proceso de envejecimiento se puede retardar en gran medida.

Se alcanzan ventajas adicionales a través de la incorporación de una fase metálica. A través de la fase metálica, se aumenta la conductividad del material cerámico o del cuerpo cerámico y adicionalmente se mejora la capacidad de gradación.

Como componentes metálicos son elegibles: metales de transición tales como wolframio, molibdeno, níquel, cobalto, niobio y tántalo, así como mezclas y aleaciones de los mismos, preferiblemente, wolframio, molibdeno y níquel. Estas proporciones pueden estar en el intervalo de 0 - 16% en volumen.

En caso de proporciones de material cerámico conductor de 16 - 20%, la proporción metálica preferiblemente debe ser de 5 - 10%; en caso de proporciones de material cerámico conductor de 20 - 25%, la proporción de componentes metálicos preferiblemente debe ser de 0 - 5%.

Un requisito para la fase metálica es que la misma no se puede someter a una reacción química durante el proceso de sinterización con los componentes restantes y que no se alcance su punto de fusión.

Combinaciones preferidas de material duro y fase metálica son, por ejemplo, TiN y metal de wolframio, TiC y metal de wolframio, TiC y metal de níquel; TiN y metal de níquel; se excluye, por ejemplo, la combinación de metal de wolframio y carburo de wolframio.

A continuación, se indican ejemplos de realización para la composición, fabricación y propiedades del cuerpo cerámico, en donde se hace referencia a la Figura 1 para las propiedades.

1. Composición química

En el caso de los ejemplos de realización considerados se trata de materiales cerámicos de ZTA (alúmina reforzada con circonio), los cuales poseen una tercera fase eléctricamente conductora. Estos materiales cerámicos mixtos consisten en las composiciones químicas listadas en la Tabla 1.

Tabla 1

EJ1		EJ2		EJ3	
Material	Proporción de volumen [% en volumen]	Material	Proporción de volumen [% en volumen]	Material	Proporción de volumen [% en volumen]
Al ₂ O ₃	59	Al ₂ O ₃	59	Al ₂ O ₃	59
1,5Y-TZP	17	1,5Y-TZP	17	1,5Y-TZP	17
WC	24	TiC	24	TiC	24

El dióxido de circonio (ZrO₂) se designa con la denominación 1,5Y-TZP (policristales de circonio tetragonales), el cual se estabiliza con 1,5% en moles de óxido de itrio (Y₂O₃) en la fase tetragonal.

2. Preparación en polvo

Para la fabricación del polvo para el prensado en caliente, se utilizan los polvos base listados en la Tabla 2 con los tamaños de partícula correspondientes. La fase de refuerzo de 1,5T-TZP se forma en el EJ1 (Ejemplo 1), EJ2 (Ejemplo 2) y EJ3 (Ejemplo 3) a través de mezcla de ZrO₂ monoclinico y 3Y-TZP. Otro método para la fabricación de 1,5Y-TZP es el revestimiento directo de ZrO₂ monoclinico con Y₂O₃ en la cantidad correspondiente. El efecto de este método de revestimiento sobre la viscosidad de los materiales prensados en caliente se representa en la sección 4 en materiales cerámicos mixtos de ZTA -WC, en función de la temperatura de prensado en caliente.

Tabla 2

Material en polvo	WC	TiC	TiC	ZrO ₂	3Y-TZP	Al ₂ O ₃
Tamaño de partículas d ₅₀ [µm]	0,37	2,32	3,71	0,25	0,35	0,3

Los diversos polvos se friccionaron en Isopropanol con un agitador de WC-Co y bolas de molienda de ZrO₂ (diámetro 5 mm) durante 2 horas a 500 rpm. Las suspensiones resultantes se secan a 60 °C y, a continuación, se tamizan a través de un tamiz con una abertura de malla de 100 µm.

5 **3. Prensado en caliente**

Un molde de grafito se llena con los polvos fabricados de esa forma, el cual se revistió anteriormente con nitruro de boro. En una prensa en caliente, los polvos se calientan a una presión inicial en vacío (10 mbar) con cerca de 50 K/min a una temperatura de 1525 °C y se prensan en caliente durante una hora a una presión axial de 600 bar.

4. Propiedades mecánicas y eléctricas

10 Las propiedades mecánicas que se pueden alcanzar en los Ejemplos 1 a 3 se listan en la Tabla 3.

Tabla 3

	Dureza Vickers HV ₁₀	Módulo de penetración [GPa]	Viscosidad [MPa√m]	Resistencia [MPa]	Densidad relativa [%]	Fuerza de resistencia especial ρ[Ωcm]
EJ1	1.988	429	6,8	1.078	99,37	0,0063
EJ2	1.960	399	6,1	1.050	99,14	0,020
EJ3	1.993	405	6,4	955	97,33	0,038

En la Figura 1 se representa el efecto de los diversos métodos de fabricación del 1,5Y-TZP, en función de la temperatura de sinterización. La mejoría de la tenacidad a través del revestimiento del polvo de partida de ZrO₂ con relación a la mezcla convencional de polvos de 0Y y 3Y es fácilmente identificable.

15 La Figura 1 muestra la tenacidad [MPa√m] de ZTA con 24% en volumen de WC con el polvo de partida de 1,5T-TZP revestido y mezclado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Cuerpo cerámico erosionable o que ya se sometió a un tratamiento por erosión con partículas duras eléctricamente conductoras dispersas en una matriz de óxido de aluminio/dióxido de circonio, que comprende, al menos, un material duro del grupo de carburos, boruros, nitruros y/o carbonitruros conductores de los metales de transición y del tercer grupo principal de la tabla periódica,
- en donde el dióxido de circonio y las partículas duras están distribuidos homogéneamente en la matriz de óxido de aluminio y la proporción de dióxido de circonio es de hasta 45% en volumen y la proporción de partículas duras es entre 16% en volumen y 25% en volumen,
- 10 en donde el dióxido de circonio en el caso de una proporción de al menos 10% en volumen está estabilizado parcial o completamente con al menos un óxido del grupo de óxido de itrio, óxido de escandio, óxido de niobio, óxido de galio, óxido de germanio y óxido de titanio y óxidos raros, y en donde, para la estabilización, se selecciona una proporción de al menos uno de los óxidos de un total de hasta 8% en moles, particularmente para la estabilización parcial se selecciona una proporción de 1-3% en moles y
- 15 en donde, como partículas duras se utilizan WC con un tamaño de partícula d_{50} de 0,37 μm , TiC con un tamaño de partícula d_{50} de 2,32 μm o TiCN con un tamaño de partícula d_{50} de 3,71 μm .
2. Cuerpo cerámico según la reivindicación 1,
- caracterizado por que
- la proporción de dióxido de circonio es, como máximo, de 25% en volumen o, como máximo, de 17% en volumen.
3. Cuerpo cerámico según una de las reivindicaciones precedentes,
- 20 caracterizado por que
- la estabilización se efectúa con al menos un óxido del grupo de óxido de itrio, óxido de neodimio, óxido de escandio y óxido de iterbio, particularmente del grupo de óxido de itrio y óxido de neodimio.
4. Cuerpo cerámico según una de las reivindicaciones precedentes,
- caracterizado por que
- 25 se selecciona una proporción de al menos uno de los óxidos de 1,3 - 1,7% en moles para la estabilización parcial.
5. Cuerpo cerámico según una de las reivindicaciones precedentes,
- caracterizado por que
- en el caso de una proporción de óxido de circonio de, como máximo, 10% en volumen, se renuncia a una estabilización.
- 30 6. Cuerpo cerámico según una de las reivindicaciones precedentes,
- caracterizado por que
- para la estabilización parcial o completa, las distintas partículas de dióxido de circonio se revisten con el óxido estabilizador según la reivindicación 3.
7. Cuerpo cerámico según una de las reivindicaciones precedentes,
- 35 caracterizado por que
- la estabilización parcial se produce por el hecho de que en la fabricación del polvo se utiliza el proceso de coprecipitación.
8. Cuerpo cerámico según una de las reivindicaciones precedentes,
- caracterizado por que
- 40 se introduce una fase metálica en el material cerámico.
9. Cuerpo cerámico según la reivindicación 8,
- caracterizado por que
- como componentes metálicos de la fase metálica se selecciona un metal de transición del grupo de wolframio,

molibdeno, níquel, cobalto, niobio o tántalo o una mezcla o una aleación de los mismos.

10. Cuerpo cerámico según la reivindicación 9,

caracterizado por que

la proporción de los componentes metálicos está en el intervalo de 0 a 16% en volumen.

5 11. Cuerpo cerámico según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

las partículas de metal en nanoescala están introducidas en la matriz.

12. Uso de un cuerpo cerámico según una de las reivindicaciones 1 a 13, en la construcción de herramientas y de moldes, en donde se forman cavidades y/o áreas de alimentación directas en o sobre las piezas de trabajo.

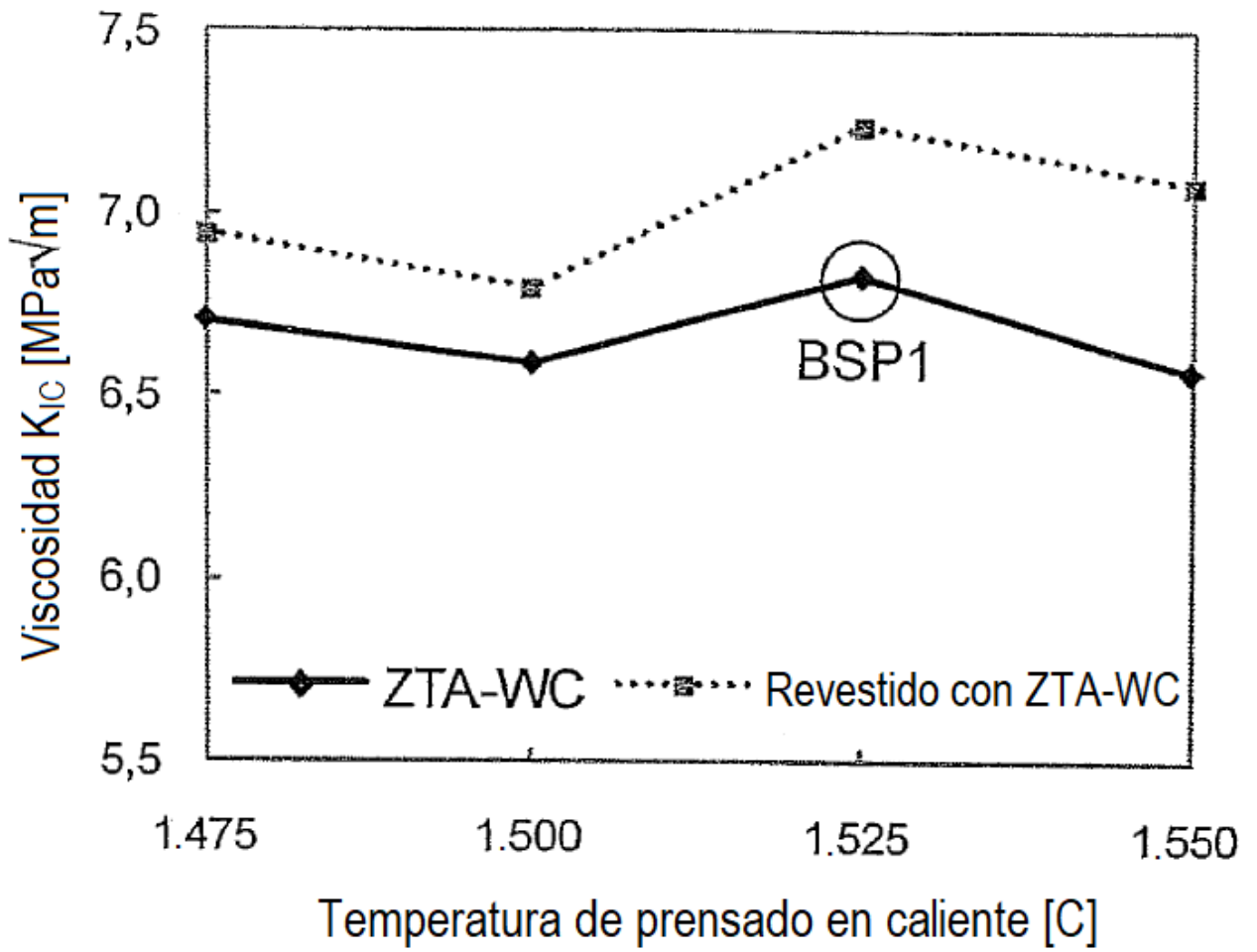


Fig. 1