

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 613**

51 Int. Cl.:

C04B 35/48 (2006.01)

C04B 35/56 (2006.01)

C22C 29/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2014** **PCT/EP2014/066476**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015** **WO15014930**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2014** **E 14744863 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 3027579**

54 Título: **Bola sinterizada**

30 Prioridad:

31.07.2013 US 201361860636 P

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

05.02.2019

73 Titular/es:

SIGMUND LINDNER GMBH (100.0%)
Oberwarmensteinacher Strasse 38
95485 Warmensteinach, DE

72 Inventor/es:

MUELLER, ACHIM;
SCHEIDT, KARIN y
PEUKERT, FABIAN

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 698 613 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

Bola sinterizada

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a bolas sinterizadas que comprenden carburo de tungsteno (WC) y óxido de circonio parcialmente estabilizado, $nX:ZrO_2$, así como mezclas de polvo y cuerpos verdes para su preparación, así como procedimientos para la preparación de los cuerpos verdes y las bolas sinterizadas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

- [0002]** La técnica de molienda en húmedo representa una de las tecnologías clave para el ajuste específico de las propiedades del material tanto en la industria de la pintura y los recubrimientos como incluso en la industria farmacéutica y de los alimentos. Las bolas de molienda de cerámica se utilizan en molinos de bolas con agitador para la molienda en húmedo de diversos materiales como, por ejemplo, pigmentos y para la dispersión de fórmulas. A través del uso de bolas de molienda de cerámica ya se ha alcanzado un progreso significativo en el campo de la eficiencia y los riesgos de contaminación de dichos procesos. En el marco de los esfuerzos encaminados hacia procesos más eficientes y finuras de molienda en la escala nanométrica, la densidad del material y, por lo tanto, el aporte energético, desempeñan un papel esencial en el proceso de molienda en húmedo. Actualmente, las bolas de molienda a base de cerámicas de óxido que se encuentran en el mercado tienen una buena resistencia al desgaste; sin embargo, la densidad máxima de las bolas de molienda disponibles comercialmente, por ejemplo, las de las empresas Compagnie de Saint Gobain (www.zirpro.com), Jyoti Ceramic Industries Pvt. Ltd. (www.jyoticeramic.com) o Zircoa Inc. (www.zircoa.com), es de menos de $6,3 \text{ g/cm}^3$ (datos de 2013).

- [0003]** El documento DE 10 2011 113854 A1 describe un polvo de material duro que comprende al menos una fracción de granos, donde los granos comprenden cristales de un material duro, y donde los cristales son respectivamente sinterizados en uno de los granos, donde para una pluralidad de granos, un diámetro medio de los granos asciende a al menos cinco veces una longitud de cuerda de los cristales de los respectivos granos, donde los granos tienen forma sustancialmente esférica.

- 30 **[0004]** I. Hussainova y col., Erosive wear of advanced composited based on WC, Tribology International, 46, 1, 2011, páginas 254-260 se refiere a cermets a base de WC estabilizados con óxido de itrio y enriquecidos con óxido de circonio, con varios aglutinantes metálicos (Co, Ni o Fe).

- 35 **[0005]** En Jiang y col. "ZrO₂-WC nanocomposites with superior properties, Journal of the European Ceramic Society, 27, 2-3, 2006, páginas 1247-1251 se describen nanocompuestos completamente densos basados en ZrO₂ que contienen de 5 a 40 % en volumen de WC, obtenidos por prensado en caliente a 1450 °C durante 1 hora.

- 40 **[0006]** Anne G. y col., Hard, tough and strong ZrO₂-WC composites from nanosized powders, Journal of the European Ceramic Society, 25, 1, 2005, páginas 55-63 describe compuestos basados en óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (Y-TZP) con un contenido de carburo de tungsteno de hasta el 50 % en volumen, así como su producción a partir de nanopulvos mediante prensado en caliente.

- [0007]** Por lo tanto, es un objeto de la invención, proporcionar bolas sinterizadas con mayor densidad, alta resistencia al desgaste y mayor durabilidad.

45

- [0008]** Este objeto se logra mediante una bola sinterizada que comprende carburo de tungsteno, WC y óxido de circonio parcialmente estabilizado, $nX:ZrO_2$, en donde la proporción de WC en la composición del material es de 1 a 60 % en volumen y la proporción de $nX:ZrO_2$ es de 99 a 40 % en volumen, basado en el 100 % en volumen de WC y $nX:ZrO_2$.

50

- [0009]** Además, se describe una mezcla de polvo y un cuerpo verde que puede obtenerse de la misma, y la invención proporciona un cuerpo verde que comprende una mezcla de polvo obtenida mediante un procedimiento de secado por pulverización o un procedimiento de secado por congelación o un procedimiento de granulación por congelación o un procedimiento de dispersión, preferentemente en un molino de bolas con agitador, a partir de una composición de material que comprende carburo de tungsteno, WC y óxido de circonio parcialmente estabilizado, $nX:ZrO_2$, en la que la proporción de WC en la composición del material es de 1 a 60 % en volumen, y la proporción de $nX:ZrO_2$ es de 99 a 40 % en volumen, basado en el 100 % en volumen de WC y $nX:ZrO_2$, y que tiene forma de bola con una relación de ancho / largo (b/l_3) entre 0,90 y 0,99, preferentemente entre 0,93 y 0,98, un procedimiento para la preparación de dicho cuerpo verde en el que la mezcla de polvo se mezcla con agua desionizada hasta alcanzar un

contenido de sólidos entre el 40 y el 80 % en peso y con 0 a 1,5 % en peso de aglutinante y 0 a 1,5 % en peso de un adyuvante, y luego se procesa mediante un procedimiento de goteo en un cuerpo verde, y un procedimiento para la fabricación de la bola sinterizada en el que se prepara el cuerpo verde que se sinteriza a temperaturas entre 1200 a 1800 °C bajo una atmósfera de gas protector, que consiste en helio, argón o nitrógeno o mezclas de los mismos, o al vacío o bajo una atmósfera reductora o bajo presión de gas y bajo una presión de entre 0,1 y 1,5 MPa, y de manera opcional, con un adyuvante de sinterización.

[0010] En las reivindicaciones dependientes se pueden encontrar otras realizaciones preferidas.

10 **[0011]** La invención se basa en la idea de lograr un procedimiento para la fabricación de bolas de molienda de composición x % en volumen de WC y % en volumen de $nX:ZrO_2$ que después de su preparación, presentan densidades de material mayores o iguales a 6,3 g/cm³, alta resistencia al desgaste y larga durabilidad.

[0012] La base de la invención forma composiciones de material que comprenden material metálico duro, en particular carburo de tungsteno WC y un óxido cerámico, en particular óxido de circonio parcialmente estabilizado u óxido de circonio (IV) $nX:ZrO_2$, en lo adelante también llamado de manera simplificada óxido de circonio, que se logra mediante cuerpos de molienda con densidades más altas, lo que permite alcanzar mayor aportación energética en los procesos de molienda o granulometrías eficientes en la escala nanométrica. Dichas composiciones de material resultan conocidas, por ejemplo, de D. Jiang y col., *ZrO₂-WC nanocomposites with superior properties*, J Eur. Cer. Soc. 27 (2007), 1247-1251, pero hasta ahora no ha sido posible procesarlas con bolas de cuerpos de molienda.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0013] La invención se describirá ahora en detalle con referencia a las figuras adjuntas que, no obstante, no limitan la invención.

[0014] Las figuras 1, 2 y 3 muestran en este documento imágenes de micrografías luminosas ejemplares de bolas sinterizadas de acuerdo con una realización de la presente invención.

30 **[0015]** Descripción detallada de la invención.

DEFINICIONES

[0016] Las bolas son, en el contexto de la invención, cuerpos redondos tridimensionales, en los que existe una relación de ancho / largo (b/l_3), que representa un valor medio ponderado de un parámetro seleccionado, calculado a partir de un algoritmo específico del dispositivo Retsch Camsizers®) entre 0,90 y 1,0. En este caso, b/l_3 es el cociente de mín (x_c) / máx (x_{Fe}) de una cantidad medida (= 3) de valores x_c y x_{Fe} .

[0017] En este caso, mín (x_c) es la más corta de todas las cuerdas máximas medidas de una proyección de partículas. máx (x_{Fe}) es la distancia entre dos tangentes que fueron colocadas perpendicularmente a la dirección de medición; máx: significa en este caso el diámetro de Feret mayor de una partícula, determinado a partir de diferentes direcciones de medición, promediado en todas las direcciones.

[0018] En el contexto de la invención, a menos que se indique lo contrario, todos los datos de cantidades se refieren a la unidad % en peso.

[0019] En la fórmula $nX:ZrO_2$, la "n" representa la fracción molar del agente estabilizante y X representa el compuesto que estabiliza el óxido de circonio. En este caso, no se excluye que se puedan utilizar uno o más compuestos para la estabilización del óxido de circonio.

[0020] En el contexto de la invención, el agua desionizada es el agua a la que se le han extraído iones mediante un procedimiento como, por ejemplo, intercambio iónico u ósmosis inversa, de modo que comprende iones con una concentración más baja, tal como el agua del grifo.

55 **[0021]** Una bola sinterizada de acuerdo con la invención comprende carburo de tungsteno (WC) y óxido de circonio parcialmente estabilizado, $nX:ZrO_2$, en la que la proporción de WC en la composición del material es de 1 a 60 % en volumen, y la proporción de $nX:ZrO_2$ es de 99 a 40 % en volumen, basado en el 100 % en volumen de WC y $nX:ZrO_2$.

- [0022]** Como óxido metálico X se utilizan preferentemente, en el óxido de circonio parcialmente estabilizado en la bola sinterizada, óxidos de tierras raras, óxido de calcio y óxido de magnesio, más preferentemente óxido de itrio, cerio, magnesio, calcio y / o escandio, más preferentemente aún Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO y / o Sc_2O_3 para la estabilización parcial, donde también pueden emplearse compuestos de varios óxidos metálicos, por ejemplo, también Y_2O_3 y Nd_2O_3 o Y_2O_3 y CeO_2 . La proporción de peso de X en nX:ZrO_2 , calculada a partir de la fracción molar n por medio de la masa molar del compuesto correspondiente, puede ser de 2 a 25,0 % en peso, preferentemente de 3 a 20 % en peso, más preferentemente de 5,0 a 5,6 % en peso, basado en el 100 % en peso de nX:ZrO_2 . Para ciertos óxidos metálicos, se pueden proporcionar diversas proporciones de peso. Así, por ejemplo, para el CeO_2 , una proporción preferida posible puede ser de 3 a 25,0 % en peso, mientras que para Y_2O_3 puede situarse en 4,5 a 6,0 % en peso, preferentemente 5,0 a 5,5 % en peso. En ciertas realizaciones, el óxido de circonio utilizado de acuerdo con la invención se estabiliza parcialmente con Y_2O_3 . El contenido de Y_2O_3 en ZrO_2 puede variar de 4,5 a 6,0 % en peso, preferentemente de 5,0 a 5,5 % en peso.
- [0023]** Además, en la bola sinterizada, el óxido de circonio puede mezclarse con otros elementos M, preferentemente con óxidos de aluminio y / o hierro, más preferentemente aún con Al_2O_3 y / o Fe_2O_3 . El contenido de otros elementos M, preferentemente óxidos de aluminio y / o hierro, más preferentemente aún Al_2O_3 y / o Fe_2O_3 , puede ser de 0 a 2 % en peso, preferentemente de 0,1 a 1,0 % en peso, basado en el 100 % en peso de nX:ZrO_2 .
- [0024]** En la bola sinterizada, la proporción de WC en la composición del material es de 1 a 60 % en volumen, más preferentemente de 10 a 40 % en volumen, y la proporción de nX:ZrO_2 es de 99 a 40 % en volumen, basado en el 100 % en volumen de WC y nX:ZrO_2 .
- [0025]** Además, la bola sinterizada comprende, preferiblemente hecha de partículas de carburo de tungsteno y partículas de óxido de circonio parcialmente estabilizado, un tamaño de partícula volumétrico medio d_{50} de 10 a 1500 nm respectivamente, preferentemente de 30 a 500 nm y un tamaño de partícula volumétrico d_{95} (tamaño de partícula, según el cual el 95 % de las partículas en una mezcla son más pequeñas) de 500 a 3500 nm respectivamente, preferentemente de 500 a 3000 nm, más preferentemente de 800 a 1200 nm. En este caso, las partículas de carburo de tungsteno pueden ser pasivadas en su preparación con al menos un aditivo orgánico, preferentemente ácido esteárico, como protección antioxidante.
- [0026]** La bola sinterizada de acuerdo con la invención puede tener un diámetro de 0,05 mm a 3 mm, preferentemente de 0,2 mm a 1,2 mm. La densidad de la bola sinterizada varía de 6,5 a 10,5 g/cm³, más preferentemente de 6,8 y 9,8 g/cm³. Además, puede observarse para la bola sinterizada una dureza Vickers según DIN EN ISO 6507 de entre 14,5 y 16,5 GPa, preferentemente de entre 14,8 y 16,2 GPa, una tenacidad a la fractura según DIN EN 14425-3 de entre 6,5 y 11,0 MPa√m, preferentemente de entre 6,9 y 9,4 MPa√m, y una resistencia a la flexión según DIN EN 843-1 de entre 1800 y 2200 MPa, preferentemente de entre 1950 y 2050 MPa, en particular, de alrededor de 2000 MPa.
- [0027]** Para la fabricación de la bola sinterizada, se proporciona primeramente una composición de material que comprende carburo de tungsteno (WC) y óxido de circonio parcialmente estabilizado, nX:ZrO_2 . Esta composición del material puede comprender preferentemente partículas de carburo de tungsteno y partículas de óxido de circonio parcialmente estabilizado con un tamaño de partícula volumétrico medio d_{50} de 10 a 2500 nm respectivamente, preferentemente de 10 a 1500 nm, más preferentemente de 30 a 1500 nm y más preferentemente aún de 30 a 500 nm, con las que se puede lograr una densidad preferida. En ciertas realizaciones, los tamaños de partícula volumétricos medios, d_{50} , de carburo de tungsteno y óxido de circonio que se procesan de acuerdo con la invención varían, por tanto, de 10 a 2500 nm, preferentemente de 10 a 1500 nm, más preferentemente de 30 a 1500 nm y más preferentemente aún de 30 a 500 nm. Además, los tamaños de partícula volumétricos d_{95} de carburo de tungsteno y óxido de circonio que se procesan de acuerdo con la invención, varían de 10 a 3500 nm, preferentemente de 10 a 2000 nm, más preferentemente de 40 a 2000 nm y más preferentemente aún de 40 a 1200 nm. Los tamaños de partícula volumétricos d_{50} y d_{95} se determinan en este caso mediante un procedimiento de medición de difracción láser según DIN ISO 13320-1 y / o un procedimiento acústico de medición de tamaños de partícula. En la composición del material, las partículas de carburo de tungsteno en realizaciones preferidas pueden ser pasivadas con aditivos orgánicos, preferentemente ácido esteárico, para protegerlas contra la oxidación.
- [0028]** Como óxido metálico X, pueden utilizarse para la estabilización parcial del óxido de circonio en la composición del material diferentes óxidos metálicos X seleccionados de óxidos de tierras raras, óxido de calcio y óxido de magnesio, preferentemente óxidos de itrio, cerio, magnesio, calcio y / o escandio, más preferentemente aún con Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO y / o Sc_2O_3 . También pueden utilizarse combinaciones de óxidos metálicos estabilizadores, como por ejemplo el óxido de itrio Y_2O_3 y el óxido de neodimio Nd_2O_3 o Y_2O_3 y CeO_2 . El contenido de X en nX:ZrO_2 ,

calculado a partir de la fracción molar n por medio de la masa molar del compuesto correspondiente, puede ser de 3 a 20,0 % en peso, preferentemente de 5,0 a 5,5 % en peso, basado en el 100 % en peso de $nX:ZrO_2$. Para ciertos óxidos metálicos, pueden proporcionarse varias proporciones de peso. Por lo tanto, para el CeO_2 , por ejemplo, una posible proporción preferida puede ser de 3 a 20,0 % en peso, mientras que para el Y_2O_3 puede ser de 4,5 a 6,0 % en peso, preferentemente de 5,0 a 5,5 % en peso.

[0029] Además, el óxido de circonio en ciertas realizaciones puede mezclarse con otros elementos M, preferentemente con óxidos de aluminio y / o hierro, más preferentemente aún con Al_2O_3 y / o Fe_2O_3 . El contenido de otros elementos M, preferentemente óxidos de aluminio y / o hierro, más preferentemente aún Al_2O_3 y / o Fe_2O_3 , puede ser en este caso de 0 a 2 % en peso, preferentemente de 0,1 a 1,0 % en peso, basado en el 100 % en peso de $nX:ZrO_2$.

[0030] La proporción de WC en la composición del material puede ser de 1 a 60 % en volumen, más preferentemente de 10 a 40 % en volumen y la proporción de $nX:ZrO_2$ puede ser de 99 a 40 % en volumen, basado en el 100 % en volumen de WC y $nX:ZrO_2$. Además, la composición del material puede comprender adyuvantes adicionales, como medio de dispersión auxiliar basado en ácidos carboxílicos y / o aminoalcoholes en una cantidad total de 0 a 3 % en peso, preferentemente de 0,1 a 1,0 % en peso y / o aglutinantes en una cantidad de 0 a 3,5 % en peso, preferentemente 0,1 a 1,0 % en peso, basado en el 100 % en peso de la composición del material. Además, la mezcla de materiales puede comprender una fase aglutinante metálica, preferentemente cobalto, en una cantidad total de 0 a 20 % en peso, preferentemente de 6 a 10 % en peso. También puede contener agua desionizada, donde la relación de peso de la composición del material con respecto al agua, cada uno en gramos, es preferentemente de 90:10 a 50:50, más preferentemente de 70:30 a 60:40. Sin embargo, la cantidad de agua desionizada que puede añadirse a la composición del material puede determinarse adecuadamente a partir de la cantidad de adyuvante y la cantidad de aglutinante añadidos.

[0031] Además, la composición del material puede contener adyuvantes en una cantidad de 0 a 3 % en peso, preferentemente de 0,1 a 1,0 % en peso y / o aglutinantes en una cantidad de 0 a 3,5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 1,0 % en peso, basado en el 100 % en peso de la composición del material.

[0032] En ciertas realizaciones, la composición del material puede homogeneizarse o estabilizarse a través de la adición de diferentes adyuvantes, puede mezclarse con aglutinantes de diferentes composiciones y puede comprender además adyuvantes y / o aglutinantes. El contenido de adyuvantes en la composición del material puede variar entre 0 a 3 % en peso, preferentemente entre 0,5 y 1,5 % en peso, y el contenido de aglutinante puede variar entre 0 y 3,5 % en peso, preferentemente entre 1,0 y 2,0 % en peso, basado en el 100 % en peso de la composición del material. La composición del material, en particular, puede mezclarse con un adyuvante de sinterización, preferentemente con un compuesto de silicio y / o aluminio y / o un compuesto de boro como el B_4C .

[0033] A partir de dicha composición de material se prepara en lo sucesivo una mezcla de polvo homogénea en una primera etapa de procedimiento, donde puede lograrse la preparación mediante, por ejemplo, un procedimiento de secado por pulverización o un procedimiento de secado por congelación o un procedimiento de granulación por congelación o un procedimiento de dispersión, preferentemente en un molino de bolas con agitador. De este modo, la mezcla de polvo obtenida de acuerdo con la invención comprende a partir de la etapa de procedimiento, una estrecha distribución de tamaño de partículas con una distribución normal relacionada con el volumen (distribución de Gauss), que se mide a través del procedimiento de difracción láser y / o mediante el procedimiento acústico de medición de tamaño de partícula. Por lo tanto, se prepara una mezcla de polvo de acuerdo con la invención, mediante un procedimiento de secado por pulverización o un procedimiento de secado por congelación o un procedimiento de granulación por congelación o un procedimiento de dispersión, preferentemente en un molino de bolas con agitador, a partir de una composición de material que comprende carburo de tungsteno, WC y óxido de circonio parcialmente estabilizado, $nX:ZrO_2$. Para que la mezcla de polvo pueda prepararse a partir de la composición del material, la composición del material comprende preferentemente antes del procedimiento de secado por congelación o del procedimiento de granulación por congelación o del procedimiento de dispersión, agua desionizada, en donde la relación en peso de composición de material con respecto al agua es de 90:10 a 50:50, preferentemente 70:30 a 60:40. El procedimiento de secado por pulverización, el procedimiento de secado por congelación, el procedimiento de granulación por congelación o el procedimiento de dispersión no están particularmente limitados en este documento y pueden aplicarse adecuadamente los procedimientos comúnmente utilizados en la técnica. Como procedimientos preferidos se encuentra el procedimiento de secado por congelación o una dispersión en húmedo en un solvente como el agua, el etano o el isopropanol en un molino de bolas con agitador.

[0034] Al agregar agua desionizada a la mezcla de polvo se produce una llamada barbotina. Esta barbotina se

procesa seguidamente a través de un procedimiento de goteo en un cuerpo verde. El contenido de sólidos de la barbotina se encuentra en este caso preferentemente entre 40 a 80 % en peso, más preferentemente entre 50 y 70 % en peso. Además, pueden agregarse de manera opcional, de 0 a 1,5 % en peso, preferentemente de 0 a 1,0 % en peso de aglutinante, además de 0 a 1,5 % en peso, preferentemente de 0 a 1,0 % en peso de un adyuvante y luego 5 mezclarse la mezcla, después de lo cual puede tener lugar, mediante un procedimiento de goteo, el procesamiento del cuerpo verde.

[0035] Del documento US 2004/0007789 A1, del documento US 5.484.559, del documento US 6.197.073 B1, del documento US 5.500.162, del documento US 4.043.507, así como del documento US 3.579.721 se conocen 10 procedimientos ejemplares a los que se hace referencia en el presente documento con respecto al procedimiento de goteo completamente referenciado. Así puede dirigirse, por ejemplo, la barbotina en forma de pasta a través de una boquilla hacia una placa giratoria, en la que posteriormente se forman, por impacto, gotas finas homogéneas que luego pasan a través de un líquido inmiscible para separar el agua y formar el cuerpo verde. Alternativamente, por ejemplo, se puede utilizar también un procedimiento de goteo por vibración, en el que se hace circular un haz de pasta a través 15 de una placa perforada vibratoria que vibra con una frecuencia de resonancia del haz, de modo que se forman gotas uniformes. Además, en este caso, se puede hacer pasar un gas a las gotas. Sin embargo, el procedimiento de goteo, de acuerdo con la invención, no está particularmente limitado.

[0036] A través del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de un cuerpo verde, se 20 prepara un cuerpo verde. Un cuerpo verde puede comprender también la mezcla de polvo. Además, el cuerpo verde puede comprender adicionalmente de 0 a 1,5 % en peso, preferentemente de 0 a 1,0 % en peso de aglutinante, así como de 0 a 1,5 % en peso, preferentemente de 0 a 1,0 % en peso de un adyuvante. El cuerpo verde puede alcanzar, en este caso, preferentemente, una densidad de cuerpo verde entre 75 y 99 % de la densidad teórica de la composición del material, más preferentemente entre 88 y 99 %, más preferentemente aún entre 93 y 99 % y en especial 25 preferentemente entre 93 y 99 %. Un cuerpo verde de acuerdo con la invención comprende una mezcla de polvo que se prepara a través de un procedimiento de secado por pulverización o un procedimiento de secado por congelación o un procedimiento de granulación por congelación o un procedimiento de dispersión, preferentemente en un molino de bolas con agitador, a partir de una composición de material que comprende carburo de tungsteno, WC y óxido de circonio parcialmente estabilizado, $nX:ZrO_2$, en la que la proporción de WC en la composición del material es de 1 a 30 60 % en volumen, y la proporción de $nX:ZrO_2$ es de 99 a 40 % en volumen, basado en el 100 % en volumen de WC y $nX:ZrO_2$ y que tiene forma de bola con una relación de ancho / largo (b/l) de entre 0,90 y 0,99, preferentemente entre 0,93 y 0,98, más preferentemente entre 0,93 y 0,97. Además, la densidad verde / densidad del cuerpo verde puede encontrarse entre el 90 y 99 % de la densidad teórica de la mezcla de materiales, preferentemente entre 93 y 99 %, más preferentemente entre 93 y 97 %.

[0037] Los cuerpos verdes pueden ser sinterizados posteriormente, de acuerdo con la invención, en un procedimiento en una primera etapa de sinterización a temperaturas entre 1200 a 1800 °C, preferentemente entre 1200 y 1700 °C, más preferentemente entre 1350 y 1600 °C, más preferentemente aún entre 1400 y 1600 °C, cada uno de los cuales incluye los valores límite, bajo una atmósfera de gas protector, que consiste en helio, argón o 40 nitrógeno o mezclas de los mismos, preferentemente nitrógeno o al vacío o bajo una atmósfera reductora, preferentemente consistente en una mezcla de argón e hidrógeno o bajo presión de gas, preferentemente argón o nitrógeno y bajo una presión de entre 0,1 y 1,5 MPa, preferentemente de entre 0,2 y 1,0 MPa, de manera opcional, con un adyuvante de sinterización. La sinterización puede tener lugar en este caso, por ejemplo, en una celda de sinterización. Así puede obtenerse, por ejemplo, una bola sinterizada de acuerdo con la invención a través de la 45 sinterización de un cuerpo verde de acuerdo con la invención. Posteriormente, la bola sinterizada a estas temperaturas de acuerdo con la invención puede ser condensada en caliente isostáticamente en una segunda etapa de sinterización. Esto puede lograrse de acuerdo con el llamado procedimiento de HIP según el estado de la técnica a temperaturas entre 1200 y 1700 °C, más preferentemente entre 1300 y 1600 °C, más preferente aún entre 1400 y 1550 °C, donde se incluyen cada uno de los valores límite, a una presión generada por una atmósfera de gas protector, que consiste 50 por ejemplo en argón o nitrógeno o mezclas de los mismos, preferentemente nitrógeno, en la cantidad preferentemente de entre 1500 y 3500 bar, más preferentemente entre 2000 y 3000 bar, más preferentemente aún entre 2300 y 2600 bar. A través de la segunda etapa de sinterización, se puede lograr una mejor resistencia al desgaste. En este caso, se puede utilizar para determinar la resistencia al desgaste, un molino de bolas con agitador de laboratorio horizontal con los siguientes parámetros:

55 Cámara de molienda: SiC
 Agitador: polietileno (PE)
 Nivel de llenado: 55 % en volumen
 Velocidad: 3821 rpm ($\approx$ 10 m/s)

Medio de molienda: agua

Duración de la prueba / ciclos: 9 horas, 24 horas, 36 horas, 48 horas

Los resultados se determinan como diferencia de masa antes y después de la medición del desgaste y como pérdida de masa por tiempo (%/h).

[0038] Una bola sinterizada de acuerdo con la invención puede ser procesada nuevamente a través de un procedimiento de pulido, por ejemplo, en agua y / o agregando un trípoli pulidor tal como, por ejemplo, grano abrasivo de carburo de silicio y / o grano abrasivo de óxido de aluminio y / o un adyuvante tensoactivo, por ejemplo, un surfactante, como se hace habitualmente, por ejemplo, para las bolas de molienda. En la producción de varias bolas sinterizadas o en presencia de una gran cantidad de bolas sinterizadas pueden obtenerse también bolas de diferentes tamaños mediante el mismo procedimiento con la misma composición de material de partida, de modo que dichas bolas se clasifican luego a través de un procedimiento de clasificación según su tamaño, por ejemplo, mediante un tamiz o un cernedor o un hidrociclón.

EJEMPLOS:

[0039] A continuación, se describirá detalladamente la invención a modo de ejemplo con referencia a las realizaciones, aunque no limitada a las mismas.

Ejemplo 1:

[0040] Con un 5,6 % en peso de Y_2O_3 , se mezcló ZrO_2 parcialmente estabilizado con WC con una relación de volumen de 80:20. A esta mezcla se le añadió un adyuvante de dispersión (Dolapix CE 64 o Dolapix A88 de la empresa Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG) en diferentes cantidades de 0,2 a 1,5 % en peso, donde la proporción óptima obtenida resultó ser de 1,0 % en peso.

[0041] A dicha mezcla se le añadió agua desionizada en una relación de peso de sólido con respecto al agua de 68:32 para obtener una mezcla adecuada en términos de viscosidad.

[0042] Además, se añadió alginato de amonio (alginato de NH_4) como aglutinante en una cantidad de 0,4 a 1,4 % en peso, donde la cantidad óptima obtenida en este caso resultó ser del 1,2 % en peso de aglutinante.

[0043] Una medición de la viscosidad mediante un reómetro según DIN 53019-1 de la barbotina resultante dio un valor de 2500 mPas máx.

[0044] A partir de la barbotina, se obtuvieron después, mediante un procedimiento de goteo a través de boquillas y / o cánulas, cuerpos verdes resistentes a la deformación de tamaños en el orden de los 0,3 a 2,5 mm por inmersión, así como por reacción en un lactato de calcio o aluminio o un ácido inorgánico o una solución de ácido orgánico.

[0045] Estos se convirtieron posteriormente en bolas sinterizadas de acuerdo con la invención mediante un procedimiento de sinterización. La sinterización tuvo lugar al vacío y / o bajo una atmósfera de nitrógeno a presión normal. La temperatura de sinterización era de entre 1350 y 1550 °C, dando como resultado óptimo en este caso una temperatura de 1550 °C. Dichas bolas sinterizadas de este modo se condensaron nuevamente en caliente isostáticamente a una temperatura de entre 1400 y 1600 °C, dando como resultado óptimo en este caso una temperatura de 1500 °C. La presión generada a través de una atmósfera de gas nitrógeno fue de entre 2000 y 3000 bar, dando como resultado óptimo una presión de 2500 bar.

[0046] La resistencia al desgaste de las bolas después de cada primera etapa de sinterización se estableció entre 1350 y 1550 °C y después de la nueva condensación isostática para la segunda etapa de sinterización. Como molino se utilizó uno del tipo WAB (Willy A. Bachofen, Suiza) de Researchlab. Se utilizaron los siguientes parámetros:

Cámara de molienda: SiC

55 Agitador: polietileno (PE)

Nivel de llenado: 55 % en volumen

Velocidad: 3821 rpm ($\approx$ 10 m/s)

Medio de molienda: agua

Duración de la prueba / ciclos: 9 horas

Los resultados se determinan como diferencia de masa antes y después de la medición del desgaste y como pérdida de masa por tiempo (%/h).

- 5 **[0047]** Después de la primera sinterización, se produjo un desgaste de 0,87 %/h (durante un periodo de prueba de 9 horas). En las bolas, después de la segunda sinterización, se produjo un desgaste de 0,07 %/h (periodo de prueba de 9 horas), es decir, una mejora por un factor de ~12.

- 10 **[0048]** Con estos valores de desgaste considerablemente mejorados, se ampliaron las pruebas con las bolas nuevamente condensadas isostáticamente a 48 horas. Esto dio lugar a un desgaste de 0,18 %/h de las bolas pesadas en comparación con las bolas de molienda convencionales.

[0049] Se muestran, a modo de ejemplo, en las figuras 1 a 3, las bolas sinterizadas formadas de acuerdo con este procedimiento, que muestran imágenes microscópicas luminosas de bolas sinterizadas.

- 15 **[0050]** Para las bolas sinterizadas se realizó un análisis mediante Retsch Camsizer® con respecto al valor de la relación de ancho / largo (b/l_3).

Se determinó que el número de partículas era 500470 con el CCD-B y 48847 con el CCD-Z.

- 20 Los valores de la medición se indican en la siguiente tabla 1, donde los valores P3 y Q3 indican la fracción y la distribución acumulativa, con respecto al volumen (http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/PSA/Manuals/CAMSIZE_CHARACTERISTICS_Nov2009.pdf).

Tabla 1: Valores de medición de bolas sinterizadas ejemplares

Clase de grano [mm]	P3 [%]	Q3 [%]	b/l_3
0,000 - 0,100	0,00	0,00	0,824
0,100 - 0,150	0,00	0,00	0,780
0,150 - 0,200	0,01	0,01	0,926
0,200 - 0,250	0,05	0,06	0,946
0,250 - 0,300	0,19	0,25	0,951
0,300 - 0,350	9,29	9,54	0,955
0,350 - 0,400	54,13	63,67	0,959
0,400 - 0,450	15,65	79,32	0,949
0,450 - 0,500	14,94	94,26	0,940
0,500 - 0,550	5,05	99,31	0,926
0,550 - 0,600	0,67	99,98	0,920
0,600 - 0,650	0,00	99,98	
0,650 - 0,700	0,01	99,99	
0,700 - 0,750	0,00	99,99	
0,750 - 0,800	0,00	99,99	
> 0,800	0,01	100,00	0,921

- 25 **[0051]** Para las bolas sinterizadas se determinó un valor b/l_3 de 0,952 y se determinaron como parámetros para Q3 [%] para x valores 10,0, 50,0 y 90,0 [mm] de 0,351, 0,386 y 0,486.

Ejemplo 2:

- 30 **[0052]** Las densidades de las bolas sinterizadas obtenidas se compararon con las densidades teóricamente posibles para mezclas de óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio con carburo de tungsteno. Las densidades teóricamente alcanzables se indican en la tabla 2 y pueden calcularse de acuerdo con la fórmula siguiente:

$$\frac{\text{Vol.}\%(\text{WC}) \cdot \rho(\text{WC})^{\#}}{100} + \frac{\text{Vol.}\%(\text{ZrO}_2) \cdot \rho(\text{ZrO}_2)^{\#}}{100}$$

#: densidad en g/cm³

Tabla 2: Densidades teóricamente alcanzables

Materia prima	Densidad real [g/cm3]	Relación de mezcla 90/10	Relación de mezcla 80/20	Relación de mezcla 70/30	Relación de mezcla 60/40
3Y-TZP	6,07	7,03	7,98	8,94	9,89
WC	15,63				
3Y-TZP = 5,6 % en peso Y ₂ O ₃ a 94 % en peso de ZrO ₂ + 0,2 % en peso de SiO ₂ + 0,2 % en peso (Al ₂ O ₃ + CaO + TiO ₂)					

[0053] Se mostró que las densidades de las bolas sinterizadas se encontraban entre el 80 y el 99 % de las densidades teóricamente alcanzables.

5

[0054] Las bolas sinterizadas de acuerdo con la invención se caracterizan por una mayor densidad en comparación con las bolas sinterizadas conocidas hasta ahora y son, por lo tanto, excelentes cuerpos de molienda, por ejemplo. Al mismo tiempo, los cuerpos de molienda basados en la invención muestran una alta resistencia al desgaste y, por tanto, durabilidad.

10

REIVINDICACIONES

1. Bola sinterizada que comprende carburo de tungsteno, WC y óxido de circonio parcialmente estabilizado, $nX:ZrO_2$, en la que la proporción de WC en la composición del material es de 1 a 60 % en volumen y la proporción de $nX:ZrO_2$ es de 99 a 40 % en volumen, basado en el 100 % en volumen de WC y $nX:ZrO_2$.
2. Bola sinterizada de acuerdo con la reivindicación 1, donde el carburo de tungsteno ha sido pasivado con al menos un aditivo orgánico, preferentemente ácido esteárico.
3. Bola sinterizada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el óxido de circonio es parcialmente estabilizado con un óxido metálico X seleccionado de entre óxidos de tierras raras, óxido de calcio y óxido de magnesio.
4. Bola sinterizada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la proporción de peso de X en $nX:ZrO_2$, calculada a partir de la fracción molar n por medio de la masa molar del compuesto correspondiente es de 2 a 25,0 % en peso, basado en el 100 % en peso de $nX:ZrO_2$.
5. Bola sinterizada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el óxido de circonio se mezcla con otros elementos M.
6. Bola sinterizada de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el contenido de otros elementos M es de 0 a 2 % en peso, basado en el 100 % en peso de $nX:ZrO_2$.
7. Bola sinterizada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se mezcla con un adyuvante de sinterización.
8. Bola sinterizada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que presenta un diámetro de 0,05 mm a 3 mm.
9. Cuerpo verde que comprende una mezcla de polvo que se prepara mediante un procedimiento de secado por pulverización o un procedimiento de secado por congelación o un procedimiento de granulación por congelación o un procedimiento de dispersión, preferentemente en un molino de bolas con agitador, a partir de una composición de material que comprende carburo de tungsteno, WC y óxido de circonio, $nX:ZrO_2$, en el que la proporción de WC en la composición del material es de 1 a 60 % en volumen, y la proporción de $nX:ZrO_2$ es de 99 a 40 % en volumen, basado en el 100 % en volumen de WC y $nX:ZrO_2$, y que tiene la forma de una bola con una relación de ancho / alto (b/l_3) entre 0,90 y 0,99, preferentemente entre 0,93 y 0,98.
10. Procedimiento para la producción de un cuerpo verde de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la mezcla de polvo se mezcla con agua desionizada hasta alcanzar un contenido de sólidos de entre 40 a 80 % en peso y con 0 a 1,5 % en peso de aglutinante y de 0 a 1,5 % en peso de un adyuvante y seguidamente se procesa a través de un procedimiento de goteo para obtener un cuerpo verde.
11. Procedimiento para la producción de una bola sinterizada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se sinteriza un cuerpo verde de acuerdo con la reivindicación 9 a temperaturas entre 1200 a 1800 °C bajo una atmósfera de gas protector que consiste en helio, argón o nitrógeno o mezclas de los mismos o al vacío o bajo una atmósfera reductora o bajo presión de gas y bajo una presión de entre 0,1 y 1,5 MPa y, de manera opcional, con un adyuvante de sinterización.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, donde la bola sinterizada se condensa nuevamente en una segunda etapa de sinterización en caliente isostáticamente a temperaturas entre 1200 y 1700 °C y a una presión generada por una atmósfera de gas protector de entre 150 y 350 MPa (1500 y 3500 bar).

Figura 1

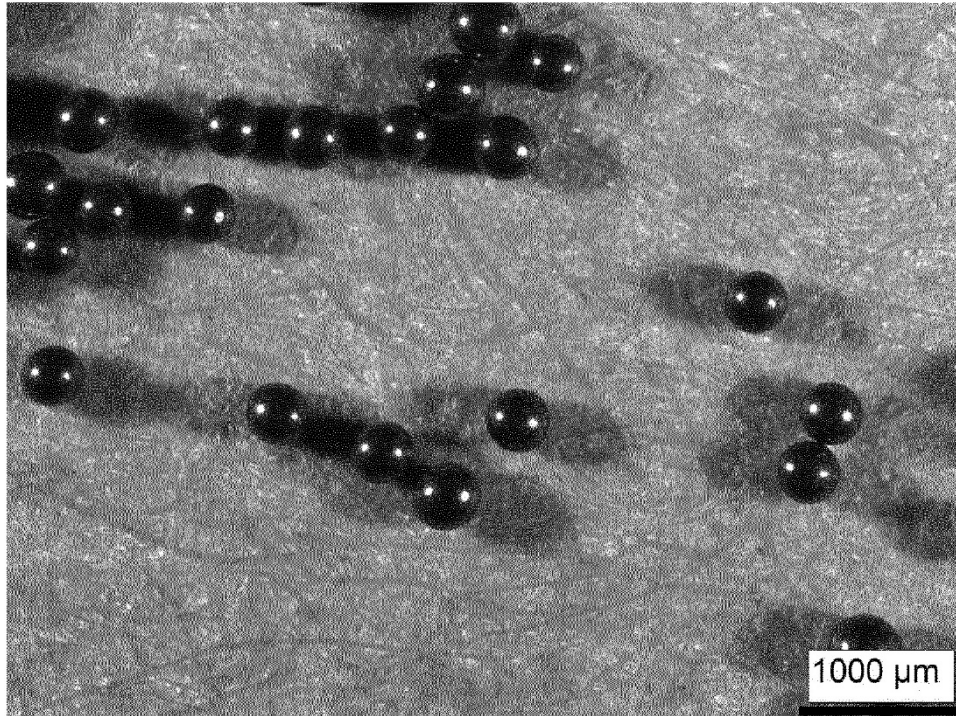


Figura 2

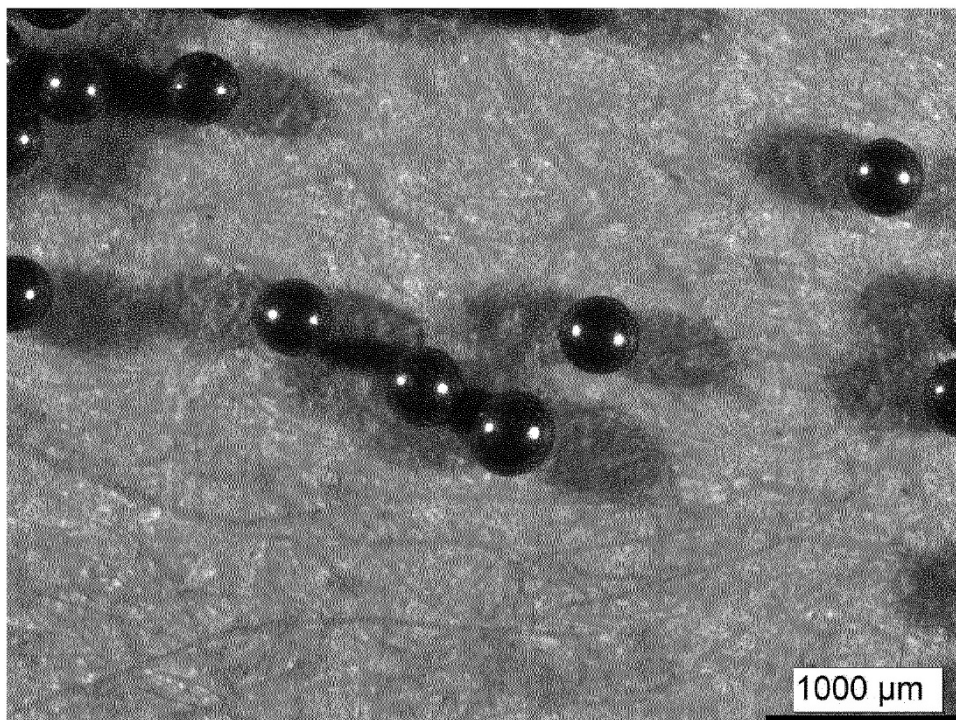


Figura 3

