



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 912**

51 Int. Cl.:

**C09K 3/14** (2006.01)

**C04B 35/111** (2006.01)

**B24D 3/14** (2006.01)

**C04B 35/117** (2006.01)

**C04B 35/107** (2006.01)

**C04B 35/109** (2006.01)

**C04B 35/581** (2006.01)

**C04B 35/653** (2006.01)

**C01B 21/082** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03799621 .2**

86 Fecha de presentación : **18.12.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1576069**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54

Título: **Granos abrasivos a base de oxinitruro de aluminio y de circonio.**

30

Prioridad: **23.12.2002 FR 02 16498**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2007**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2007**

73

Titular/es: **Alcan Abrasifs Réfractaires Céramiques  
route de Biver  
13120 Gardanne, FR**

72

Inventor/es: **Bourlier, Florent y  
Peillon, Florence**

74

Agente: **Gallego Jiménez, José Fernando**

ES 2 266 912 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 oxinitruro de aluminio y de circonio.

**5   Ámbito técnico de la invención**

La invención se refiere al ámbito de los granos abrasivos, en particular los granos aglomerados destinados a las muelas rectificadoras, los granos aplicados en soportes de tipo telas y papeles, así como los granos utilizados en proyección o en pasta de pulido.

**10   Estado de la técnica**

Los abrasivos electrofundidos a base de alúmina circón ya se conocen desde hace más de cuarenta años y fueron descritos en particular en varias patentes de la sociedad Norton. La patente US 3181939, presentada en 1962, describe abrasivos electrofundidos de tipo alúmina circón con porcentajes de  $ZrO_2$  incluidos entre los 10 y los 60%, y una microestructura que comprende un eutéctico alúmina circón así como cristales de circón y de alúmina  $\alpha$ . La patente US 3891408, presentada en 1971, se refiere a abrasivos electrofundidos de tipo alúmina circón con un porcentaje de  $ZrO_2$  incluido entre los 35 y los 50%. La patente US 3993119 publicada en 1976 describe una máquina de colada de óxidos abrasivos fundidos que permite templar rápidamente la masa fundida. La patente US 4457767 de 1984 protege abrasivos electrofundidos de tipo alúmina circón con un porcentaje de óxido de itrio  $Y_2O_3$  incluido entre el 0,1 y los 2%.

Más recientemente, la sociedad 3M Innovative Properties presentó las solicitudes de patente:

- WO 02/08143, que reivindica un grano abrasivo electrofundido caracterizado por una fracción volumétrica de por lo menos 20%, constituida por una mezcla eutéctica formada entre por una parte  $ZrO_2$  y por otra parte por lo menos dos componentes, entre los que  $Al_2O_3$  y/o compuestos definidos de tipo  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ .

- WO 02/08146, que reivindica un grano abrasivo electrofundido con una composición eutéctica en la que la eutéctica se forma entre por una parte  $ZrO_2$  y por otra parte por lo menos dos componentes, entre los que  $Al_2O_3$  y/o compuestos definidos de tipo  $Al_2O_3$ -óxidos de tierras raras.

Lo que tienen en común estas solicitudes de patente es que los granos abrasivos contienen siempre, de una manera u otra, sea óxido de itrio, sea por lo menos un óxido de las tierras raras.

El Tratado de Química Mineral de Paul Pascal, Masson, 1962, ya enseñaba que  $ZrO_2$  posee tres variedades alotrópicas. La forma monoclinica estable a baja temperatura se transforma hacia los 1.100°C en circón cuadrático y después en circón cúbico. La forma cúbica es metaestable a la temperatura ambiente y se puede obtener por temple; algunos elementos, sin más precisión, estabilizan la forma cúbica.

Las patentes arriba mencionadas siempre indican como medio de preparación del producto la colada del producto fundido, a la que sigue un temple rápido, método que tiende a estabilizar la forma cúbica metaestable; sin embargo la experiencia muestra que la eficacia de este temple queda bastante limitada, de ahí lo interesante de la patente US 4457767 que enseña que el óxido de itrio estabiliza la fase cúbica de  $ZrO_2$ . La solicitud WO 02/08146 deja pensar que existen otros elementos estabilizadores en el grupo de los metales de las tierras raras.

Por otra parte la patente EP 0509940 de la solicitante describe una amplia gama de productos electrofundidos para aplicaciones de abrasivos o de refractarios, constituidos por uno o varios oxinitruros de elementos metálicos en la lista de los que se encuentran el aluminio y el circonio; pero ningún ejemplo menciona el caso de oxinitruros de aluminio y de circonio ni de oxinitruro doble de aluminio y de circonio.

**Objetivo de la invención**

La invención tiene por objetivo suministrar granos abrasivos destinados a aplicarse en soportes de tela o papel, o aglomerados en muelas, o en proyección o en pasta de pulido, y que presenten con respecto a los abrasivos corindón circón del arte anterior con porcentaje de circón equivalente, una tenacidad mejorada y resultados de mecanizado más elevados.

**Objeto de la invención**

La invención tiene por objeto granos abrasivos a base de corindón circón que contienen en peso más de 50% de mezcla eutéctica alúmina circón, caracterizados porque contienen de 0,3 a 3%, y preferentemente de 0,3 a 1% de nitrógeno, y porque los cristales de circón son a más de 75% de forma cúbica.

El porcentaje de aluminio metálico es inferior al 0,1%, y preferentemente al 0,01%, y el de nitrógeno de aluminio inferior al 0,1%, y preferentemente al 0,01%.

## ES 2 266 912 T3

La invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de granos abrasivos de este tipo por fusión en horno eléctrico de arco de una carga constituida por alúmina y por baddeleyita, y a esta carga se añade un material nitrurado constituido por nitruro de aluminio y/o por uno o varios oxinitruros de aluminio.

5 También tiene por objeto un procedimiento de preparación de granos abrasivos que comprende la preparación de una mezcla de polvo de nitruro de aluminio y/o de oxinitruro  $Al_xO_yN_z$ , de alúmina y de circón, la sinterización reactiva de esta mezcla a una temperatura incluida entre los 1.500°C y los 1.600°C, y la refrigeración rápida de los granos sinterizados entre los 1 100°C y la temperatura ambiente.

### 10 Descripción de la invención

Dentro del ámbito muy amplio de las composiciones de abrasivos descritas en la patente EP 0509940, la solicitante evidenció que los productos a base de oxinitruros de aluminio y de circonio presentan resultados superiores a los de los productos del arte anterior de tipo corindón circón así como de tipo oxinitruro de aluminio, como el AION.

15 Los productos según la invención contienen óxidos, nitruros y oxinitruros de aluminio y de circonio, y no es siempre fácil medir el porcentaje respectivo de cada uno de estos componentes. En cambio, se miden fácilmente los porcentajes elementales de aluminio, circonio y nitrógeno. Por esta razón, se recurre a la noción de “porcentaje equivalente” considerándose arbitrariamente el producto como una mezcla de  $Al_2O_3$ , de  $ZrO_2$  y de AlN. El porcentaje equivalente de AlN es el para el que todo el nitrógeno sería en forma de AlN, el porcentaje equivalente de  $ZrO_2$  es el para el que todo el circonio sería en forma de  $ZrO_2$ , y el porcentaje equivalente de  $Al_2O_3$  es el para el que todo el aluminio sería en forma de  $Al_2O_3$  salvo el aluminio que corresponde al porcentaje equivalente de AlN. También lo interesante de esta noción de porcentaje equivalente es comparar el producto con los abrasivos corindón circón del arte anterior.

25 Los productos según la invención son de tipo corindón circón con un porcentaje equivalente de  $ZrO_2$  entre los 21 y los 44%, un porcentaje equivalente de  $Al_2O_3$  entre los 57 y los 80% y un porcentaje de nitrógeno incluido entre el 0,3 y los 3%, y preferentemente entre el 0,3 y el 1%. Para más de 50% en peso su estructura es una mezcla eutéctica de cristales de alúmina a y de circón. Los cristales de circón son a más de 75% de forma cúbica, el resto es de forma monoclinica. Por lo esencial el nitrógeno está presente en forma de nitruro de circonio, el resto es a más de 90% en forma de oxinitruro de aluminio.

30 Experimentalmente, se observa que la presencia de nitruro de circonio en el producto se acompaña de un importante aumento de la parte relativa de la forma cúbica en el circón contenido. El nitruro de circonio es un producto perfectamente estable con el agua y los ácidos, lo que no es el caso del nitruro de aluminio, de ahí que resulte un excelente agente estabilizador.

35 Estos productos se pueden obtener por fusión en horno eléctrico de arco de una carga constituida por alúmina, circón, por ejemplo en forma de baddeleyita, y por un componente nitrurado a base de nitruro y/o de oxinitruro de aluminio. El nitruro y/o los oxinitruros de aluminio reaccionan con el circón durante la fusión para formar nitruro de circonio.

45 Para provocar un temple eficaz, el especialista cuela y solidifica rápidamente la masa fundida mediante cualquier medio conocido; durante sus pruebas, la solicitante puso por obra la técnica descrita en la patente US 3993119, pero con material de colada fijo habida cuenta del tamaño de las pruebas. La colada se hace en un soporte frío, cuya masa es por lo menos igual a dos veces la de la masa fundida, y a una temperatura antes de la colada que se sitúa entre los 50°C y los 350°C.

50 Si se utiliza como compuesto nitrurado un producto preparado por nitruración directa según la patente EP 0494129 de la solicitante, y que contiene nitruro y oxinitruro de aluminio, se obtiene un producto en el que el porcentaje de nitruro de aluminio libre es bajo, típicamente inferior al 0,1%. Además, por medio de un ataque ácido ligero, con un lavado final de los granos con una solución cuyo pH está incluido entre 2 y 7, es posible bajar este porcentaje a menos de 0,01% sin perjudicar la resistencia mecánica del material. Lo mismo ocurre para el aluminio metálico.

55 También se pueden preparar granos abrasivos según la invención por sinterización reactiva a partir de una mezcla de polvo de alúmina, de circón de nitruro y/o de oxinitruro de aluminio.

60 La sinterización se efectúa a una temperatura incluida entre los 1.500 y los 1.600°C, seguida por una refrigeración rápida de los granos a partir de los 1.100°C.

65 Con los granos abrasivos según la invención, se obtienen propiedades mecánicas excepcionales, en particular una dureza Knoop igual o superior a los 19 GPa, incluso a los 20 GPa, e incluida entre los 19 y los 21 GPa, una tenacidad de por lo menos 2,3 MPa.m<sup>1/2</sup>, a menudo superior a los 2,7 MPa.m<sup>1/2</sup>, y resultados a las pruebas de mecanizado de unos 70% más elevados que los de un abrasivo corindón circón clásico que tenga el mismo porcentaje de circón.

## ES 2 266 912 T3

### Ejemplos

#### Métodos de análisis y de control

5 El porcentaje de nitrógeno se midió en muestras de 5 mg pesadas a poco más o menos 0,1 mg, por combustión en un analizador de gases LECO TC 436, y análisis por conductividad térmica del gas obtenido. En cada muestra el resultado indicado es la media de cinco medidas.

#### Ejemplo 1

10 Se mezclaron 2.500 kg de alúmina Bayer en polvo con una granulometría inferior a los 100  $\mu\text{m}$  con 1.000 kg de aluminio en polvo con una granulometría inferior a los 1,2  $\mu\text{m}$ . Esta mezcla se colocó en un horno estanco, desgasificado al vacío, y se calentó después con una presión de nitrógeno de 1 atm.

15 La nitruración empezó hacia los 700°C y se mantuvo la presión para favorecer el aumento de temperatura de la carga. Al final de la operación la reacción exotérmica permitió alcanzar unos 1.750°C.

20 Después de la refrigeración y al cabo de la operación, se recuperó una masa de oxinitruro de aluminio de 4 010 kg, porosa, homogénea, mecánicamente poco sólida.

Se repitió tres veces la operación para finalmente disponer de un lote de 16.100 kg de producto que se trituró con una granulometría inferior a los 10 mm, que a continuación se muestreó y se analizó; el resultado del análisis dio un porcentaje de AlN equivalente de 35,6%.

#### Ejemplo 2

Se prepararon 400 kg de una mezcla constituida por 30 kg del producto obtenido en el ejemplo N°1, 100 kg de baddeleyita con 95% de  $\text{ZrO}_2$ , y 270 kg de alúmina Bayer.

30 Se fundió esta carga en un horno de arco de fusión de 100 kW; la masa fundida se coló en una lingotera constituida por doce placas verticales de fundición (0,8 m x 0,8 m x 0,05 m) separadas por 0,025 m. La masa colada fue de 390 kg; el análisis de este producto dio:

35 Porcentaje de AlN equivalente: 2,3%  
Porcentaje de Zr expresado en  $\text{ZrO}_2$ : 23,6%  
Porcentaje de Al expresado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 73,7%

40 El examen de la estructura del producto mostró la existencia de dos fases mayoritarias: la alúmina  $\alpha$  y el circón cúbico, y dos fases minoritarias: el nitruro de circonio y el circón monoclinico. Por otra parte el análisis químico dio un porcentaje de AlN libre en el producto de 0,07%.

45 Los resultados de medida de la dureza y de la tenacidad se consignaron en el cuadro 1 en el que también figuran los resultados relativos a los productos parecidos:

CUADRO 1

	Dureza Knoop	Dureza Vickers	Tenacidad
50 Producto del ejemplo 2	19,9 GPa	18,9 GPa	2,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
55 Corindón circón con 25% de $\text{ZrO}_2$ según el arte anterior	18,7 GPa	17,9 GPa	2,1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
Corindón blanco	20,3 GPa	20 GPa	2,0 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

60 Se observa que los granos según la invención presentan, con respecto a los granos de corindón circón con el mismo porcentaje de circón, una dureza un poco más elevada y una tenacidad muy superior.

#### Ejemplo 3

65 Se preparó un lote de granos abrasivos F80 (según la norma FEPA), a partir del producto preparado en el ejemplo 2, que se sometió a una prueba de esmerilado según el siguiente procedimiento:

## ES 2 266 912 T3

Se fija una monocapa de granos en la parte lateral de un tambor metálico de 160 mm de diámetro por medio de una resina acrílica termoendurecible. La prueba de esmerilado consiste en atacar una probeta de acero inoxidable 18-8 de 12 mm x 12 mm de sección, empujada perpendicularmente con una fuerza de 85 Newton, contra la cara lateral del tambor que gira a 6.000 revoluciones por minuto. La duración de la operación es de tres veces un minuto.

La masa de la probeta de acero inoxidable se controla al cabo de un minuto, dos minutos y tres minutos para evaluar la pérdida de masa. Los muestreos de acero obtenidos en gramos por minuto se consignaron en el cuadro 2 en el que también figuran los resultados de esta prueba obtenidos con otros productos de granos F80:

CUADRO 2

Producto	Proveedor	Masa arrancada minuto por minuto		
		1	2	3
Corindón circón con 25% de ZrO <sub>2</sub>	La solicitante	11,0	7,5	6,8
Corindón circón con 25% de ZrO <sub>2</sub>	Producto competitivo	10,8	7,9	7,7
Producto del ejemplo 2	La solicitante	19,6	16,5	14,9

Se observa que los granos según la invención presentan resultados abrasivos muy superiores a los de los granos de corindón circón con el mismo porcentaje de circón.

## ES 2 266 912 T3

### REIVINDICACIONES

- 5 1. Granos abrasivos de tipo alúmina circón que contienen en peso más de 50% de mezcla eutéctica alúmina circón, **caracterizados** porque contienen de 0,3 a 3% de nitrógeno y porque los cristales de circón son a más de 75% de forma cúbica.
- 10 2. Granos abrasivos según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el nitrógeno es mayormente en forma de nitruro de circonio.
- 15 3. Granos abrasivos según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados** porque el porcentaje de aluminio metálico es inferior al 0,1% en peso, y porque el porcentaje de nitruro de aluminio libre AlN es inferior al 0,1%.
- 20 4. Granos abrasivos según la reivindicación 3, **caracterizados** porque el porcentaje de aluminio metálico es inferior al 0,01%, y porque el porcentaje de nitruro de aluminio libre AlN es inferior al 0,01%.
- 25 5. Granos abrasivos según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque el nitrógeno no combinado en forma de nitruro de circonio es a más de 90% en forma de oxinitruro de aluminio.
- 30 6. Granos abrasivos según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados** porque el porcentaje de nitrógeno se sitúa entre el 0,3 y el 1%.
- 35 7. Granos abrasivos según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados** porque los porcentajes totales de circonio y de aluminio en forma de óxidos, de nitruros o de oxinitruros, expresados en forma de porcentajes equivalentes de óxidos, se sitúan para ZrO<sub>2</sub> entre los 21 y los 44%, y para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre los 57 y los 80%.
- 40 8. Granos abrasivos según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados** porque presentan una dureza Knoop igual o superior a los 19 GPa, y una tenacidad igual o superior a los 2,3 MPa.m<sup>1/2</sup>.
- 45 9. Granos abrasivos según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados** porque presentan una dureza Knoop igual o superior a los 20 GPa, y una tenacidad igual o superior a los 2,7 Mpa.m<sup>1/2</sup>.
- 50 10. Procedimiento de fabricación de granos abrasivos según una de las reivindicaciones 1 a 9, por fusión en horno eléctrico de arco de una carga constituida por alúmina y por baddeleyita, **caracterizado** porque a esta carga se añade un material nitrurado constituido por nitruro de aluminio y/o por uno o varios oxinitruros de aluminio.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el material nitrurado se prepara por nitruración de una carga constituida por una mezcla de alúmina y de aluminio en polvo.
- 60 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 o 11, **caracterizado** porque el nitruro y/o los oxinitruros de aluminio reaccionan con el circón durante la fusión para formar nitruro de circonio.
- 65 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado** porque la masa fundida en horno eléctrico se cuela y se solidifica rápidamente.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la solidificación rápida de la masa fundida se obtiene colándola en un soporte frío, **caracterizado** porque la masa del soporte frío es por lo menos igual a dos veces la de la masa fundida, y que su temperatura antes de la colada se sitúa entre los 50°C y los 350°C.
15. Procedimiento de preparación de granos abrasivos según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende la preparación de una mezcla de polvo de nitruro de aluminio AlN y/o de oxinitruro Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, de alúmina y de circón, la sinterización reactiva de esta mezcla a una temperatura incluida entre los 1.500°C y los 1.600°C, y la refrigeración rápida de los granos sinterizados entre los 1.100°C y la temperatura ambiente.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 15, **caracterizado** porque comprende un lavado final de los granos con una solución cuyo pH está incluido entre 2 y 7.
17. Utilización de granos abrasivos según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación de muelas abrasivas destinadas a la rectificación de los metales y aleaciones metálicas o al esmerilado de precisión.
18. Utilización de granos abrasivos según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación de telas o papeles abrasivos destinados al pulido.
19. Utilización de granos abrasivos según una de las reivindicaciones 1 a 9 para el pulido por proyección o la fabricación de pasta de pulir.