



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 295 396**

(51) Int. Cl.:

C03B 19/10 (2006.01)

C03B 19/06 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

C03B 32/00 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02761219 .1**

(86) Fecha de presentación : **02.08.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1412295**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2004**

(54) Título: **Método para fabricar artículos a partir de vidrio y artículos vitrocerámicos así producidos.**

(30) Prioridad: **02.08.2001 US 922526**

(73) Titular/es: **3M Innovative Properties Company**
3M Center, P.O. Box 33427
St. Paul, Minnesota 55133-3427, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

(72) Inventor/es: **Rosenflanz, Anatoly, Z.**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 295 396 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

Método para fabricar artículos a partir de vidrio y artículos vitrocerámicos así producidos.

5 La presente invención se refiere a un método de fabricación de un artículo mediante la coalescencia de una pluralidad de partículas de vidrio. Ejemplos de tales artículos incluyen menaje de cocina (por ejemplo, platos), soportes dentarios y fibras reforzadas, piezas insertadas de herramientas cortantes, abrasivos y componentes estructurales de motores a gas (por ejemplo, válvulas y cojinetes).

10 Se conoce un gran número de composiciones de vidrios y de materiales vitrocerámicos. En la mayoría de los sistemas de vidrios basados en óxidos se utilizan formadores de vidrios muy conocidos, tales como SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , As_2O_3 y V_2O_5 , con objeto de ayudar en la formación del vidrio. Algunas de las composiciones de vidrios formadas con estos formadores de vidrios pueden tratarse con calor para formar composiciones vitrocerámicas. La temperatura superior de uso de los vidrios y vitrocerámicos formados a partir de tales formadores de vidrio es 15 generalmente menor que 1200°C, típicamente de aproximadamente 700-800°C. Los vidrios cerámicos tienden a ser más resistentes a la temperatura que los vidrios a partir de los cuales son formados.

Aunque se puede obtener un gran número de óxidos metálicos en estado amorfo mediante fusión y rápido templado, la mayoría, debido a la necesidad de velocidades de enfriamiento muy altas para proporcionar un material amorfo en vez de cristalino, no puede formarse en moldes voluminosos o complejos. Generalmente, tales sistemas son muy inestables frente a la cristalización durante el recocido subsiguiente y, por tanto, no presentan las propiedades típicas de los vidrios, tales como un flujo viscoso. Por otra parte, los vidrios basados en los óxidos formadores de redes conocidos (por ejemplo, SiO_2 y B_2O_3) son en general relativamente estables frente a la cristalización durante el recocido y, correspondientemente, se puede acceder fácilmente al intervalo de "trabajo" en el que tiene lugar el flujo viscoso. Es 25 muy conocida la formación de artículos de gran tamaño a partir de vidrios conocidos (por ejemplo, SiO_2 y B_2O_3) vía sinterización viscosa a temperaturas superiores a la temperatura de transición del vidrio. Por ejemplo, en la industria de abrasivos, las ruedas de amolar se fabrican usando ligantes vitrificados para garantizar que las partículas de abrasivo se mantienen juntas.

30 En el documento WO 02/08146 A1 se describe un material eutéctico cristalino de fusión que comprende el eutéctico Al_2O_3 -óxido de tierra rara-ZrO₂. Los ejemplos de artículos útiles que comprenden el material eutéctico de fusión incluyen fibras y partículas abrasivas. Las partículas de fusión abrasivas se pueden incorporar en productos abrasivos, tales como abrasivos revestidos, abrasivos ligados, abrasivos no tejidos y cepillos abrasivos. El documento anterior se incluye en los términos del Artículo 54(3) EPC.

35 Es deseable proporcionar artículos grandes y/o formas complejas que comprenden vidrios no tradicionales y composiciones vitrocerámicas.

40 La presente invención proporciona métodos de fabricación de artículos como los definidos en las reivindicaciones 1, 5 y 9. Opcionalmente, los artículos pueden ser un composite de dos o más composiciones o formulaciones diferentes de vidrios. En algunas formas de realización, el vidrio se trata opcionalmente con calor, con objeto de cristalizar el vidrio al menos parcialmente. En las reivindicaciones dependientes 2 a 4, 6 a 8 y 10 se definen otras formas de realización de la invención.

45 En una forma de realización de la presente invención se proporciona un método de fabricación de un artículo de vidrio que comprende:

proporcionar un sustrato (por ejemplo, cerámicas, metales, materiales intermetálicos y composites de los anteriores) incluido en una superficie externa;

50 proporcionar al menos un primer vidrio (por ejemplo, láminas, partículas (microesferas incluidas) y fibras), de manera que el primer vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes (es decir, los óxidos metálicos no tienen el mismo catión(es)), en el que el primer vidrio tiene una temperatura de vitrificación T_g y una temperatura de cristalización T_x , y en el que la diferencia entre las T_g y T_x del primer vidrio es al menos 5K (o incluso, al menos 10K, al menos 15K, al menos 20K, al menos 25K, al menos 30K, o al menos 35K), conteniendo el primer vidrio menos que 20% en peso de SiO_2 (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de SiO_2), menos que 20% en peso de B_2O_3 (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de B_2O_3), y menos que 40% en peso de P_2O_5 (o incluso menos que 35%, menos que 30%, menos que 25%, menos que 20%, menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de P_2O_5);

55 calentar el primer vidrio por encima de la T_g a una temperatura tal que al menos una parte del vidrio moja al menos una parte de la superficie externa del sustrato cuando está en contacto con el mismo; y

60 enfriar el vidrio para proporcionar un artículo que comprende una cerámica que comprende el vidrio unido a al menos una parte de la superficie externa del sustrato. En algunas formas de realización, la cerámica es un vidrio. Opcionalmente, el método se puede poner en práctica con un segundo, un tercero o más vidrios diferentes, incluidos vidrios que tienen, respectivamente, unas T_g y T_x , y en los que la diferencia entre cada T_g y T_x de un vidrio es al

ES 2 295 396 T3

menos 5K (o incluso, al menos 10K, al menos 15K, al menos 20K, al menos 25K, al menos 30K o al menos 35K), en los que uno o más de los vidrios adicionales contiene opcionalmente menos que 20% en peso de SiO₂ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de SiO₂), menos que 20% en peso de B₂O₃ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de B₂O₃) y menos que 40% en peso de P₂O₅ (o incluso menos que 35%, menos que 30%, menos que 25%, menos que 20%, menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de P₂O₅).

5 Preferiblemente, el vidrio, o si se usa más de un vidrio, al menos uno de los vidrios, comprende menos que 40 por ciento (preferiblemente, menos que 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, o incluso 0) en peso del vidrio de SiO₂, B₂O₃ y P₂O₅ colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.

10 En algunas formas de realización de la presente invención, el primer vidrio se proporciona como al menos una primera pluralidad de partículas que comprenden vidrio (incluidas partículas de vidrio).

15 En otra forma de realización de la presente invención se proporciona un método de fabricación de un artículo que comprende:

proporcionar al menos un primer vidrio y un segundo vidrio (por ejemplo, láminas, partículas (microesferas incluidas) y fibras) en los que el primer vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en los que el primer vidrio tiene una T_{g1} y una T_{x1}, y en los que la diferencia entre la T_{g1} y la T_{x1} es al menos 5K (o incluso, al menos 10K, al menos 15K, al menos 20K, al menos 25K, al menos 30K o al menos 35K), conteniendo el primer vidrio menos que 20% en peso de SiO₂ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de SiO₂), menos que 20% en peso de B₂O₃ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de B₂O₃), y menos que 40% en peso de P₂O₅ (o incluso menos que 35%, menos que 30%, menos que 25%, menos que 20%, menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de P₂O₅);

calentar el primero y el segundo vidrios por encima de al menos T_{g1}, coalescendo al menos el primer vidrio con el segundo vidrio para proporcionar el artículo. Opcionalmente, el segundo vidrio tiene una T_{g2} y una T_{x2}, de manera que la diferencia entre T_{g2} y T_{x2} es al menos 5K (o incluso, al menos 10K, al menos 15K, al menos 20K, al menos 25K, al menos 30K o al menos 35K). Opcionalmente, el segundo vidrio contiene menos que 20% en peso de SiO₂ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de SiO₂), menos que 20% en peso de B₂O₃ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de B₂O₃) y menos que 40% en peso de P₂O₅ (o incluso menos que 35%, menos que 30%, menos que 25%, menos que 20%, menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de P₂O₅). Opcionalmente, el método se puede poner en práctica con un tercero, un cuarto vidrio, etc., incluidos vidrios que tienen, respectivamente, una T_g y una T_x, y en los que la diferencia entre cada T_g y T_x de un vidrio es al menos 5K (o incluso, al menos 10K, al menos 15K, al menos 20K, al menos 25K, al menos 30K o al menos 35K), en los que uno o más de los vidrios adicionales contiene opcionalmente menos que 20% en peso de SiO₂ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de SiO₂), menos que 20% en peso de B₂O₃ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de B₂O₃) y menos que 40% en peso de P₂O₅ (o incluso menos que 35%, menos que 30%, menos que 25%, menos que 20%, menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de P₂O₅). Los vidrios pueden tener la misma composición, composición diferente o combinaciones de las mismas. Preferiblemente, al menos uno de los vidrios comprende menos que 40 (preferiblemente, menos que 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 o incluso 0) por ciento en peso del vidrio de SiO₂, B₂O₃, y P₂O₅ colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.

En otra forma de realización de la presente invención se proporciona un método de fabricación de un artículo que comprende:

50 proporcionar al menos un primer vidrio y un segundo vidrio (por ejemplo, láminas, partículas (microesferas incluidas) y fibras), en el que el primer vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en el que el primer vidrio tiene una T_{g1} y una T_{x1}, y en el que la diferencia entre la T_{g1} y la T_{x1} es al menos 5K (o incluso al menos 10K, al menos 15K, al menos 20K, al menos 25K, al menos 30K o al menos 35K), conteniendo el primer vidrio menos que 20% en peso de SiO₂ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de SiO₂), menos que 20% en peso de B₂O₃ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de B₂O₃) y menos que 40% en peso de P₂O₅ (o incluso menos que 35%, menos que 30%, menos que 25%, menos que 20%, menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de P₂O₅), y en el que el segundo vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en el que el segundo vidrio tiene una T_{g2} y una T_{x2}, y en el que la diferencia entre la T_{g2} y la T_{x2} es al menos 5K (o incluso al menos 10K, al menos 15K, al menos 20K, al menos 25K, al menos 30K o al menos 35K), conteniendo el segundo vidrio menos que 20% en peso de SiO₂ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de SiO₂), menos que 20% en peso de B₂O₃ (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de B₂O₃) y menos que 40% en peso de P₂O₅ (o incluso menos que 35%, menos que 30%, menos que 25%, menos que 20%, menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de P₂O₅);

calentar los vidrios por encima de la temperatura más alta de T_{g1} o T_{g2} y coalescer el primero y el segundo vidrios para proporcionar el artículo. Opcionalmente, el método se puede poner en práctica con un tercero, un cuarto vidrio,

ES 2 295 396 T3

etc., incluidos vidrios que tienen, respectivamente, una T_g y una T_x , y en los que la diferencia entre cada T_g y T_x de un vidrio es al menos 5K (o incluso, al menos 10K, al menos 15K, al menos 20K, al menos 25K, al menos 30K o al menos 35K), en los que uno o más de los vidrios adicionales contiene opcionalmente menos que 20% en peso de SiO_2 (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de SiO_2), menos que 20% en peso de B_2O_3 (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de B_2O_3) y menos que 40% en peso de P_2O_5 (o incluso menos que 35%, menos que 30%, menos que 25%, menos que 20%, menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de P_2O_5). Los vidrios pueden tener la misma composición, composición diferente o combinaciones de las mismas. Preferiblemente, al menos uno de los vidrios comprende menos que 40 (preferiblemente, menos que 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 o incluso 0) por ciento en peso del vidrio de SiO_2 , B_2O_3 , y P_2O_5 colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.

En otra forma de realización de la presente invención se proporciona un método de fabricación de un artículo que comprende:

proporcionar al menos una primera pluralidad de partículas que comprenden vidrio (incluidas partículas de vidrio) en la que el vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en la que el vidrio tiene una T_g y una T_x , y en el que la diferencia entre la T_g y la T_x del vidrio es al menos 5K (o incluso, al menos 10K, al menos 15K, al menos 20K, al menos 25K, al menos 30K o al menos 35K), contenido el vidrio menos que 20% en peso de SiO_2 (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de SiO_2), menos que 20% en peso de B_2O_3 (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de B_2O_3) y menos que 40% en peso de P_2O_5 (o incluso menos que 35%, menos que 30%, menos que 25%, menos que 20%, menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de P_2O_5);

calentar el vidrio por encima de la T_g y coalescer al menos una parte de la primera pluralidad de partículas para proporcionar el artículo. En algunas formas de realización, la cerámica es un vidrio. Opcionalmente, el método se puede poner en práctica con una segunda, una tercera o más pluralidades diferentes de partículas que comprenden (diferentes) vidrios, incluidos vidrios que tienen, respectivamente, una T_g y una T_x , en los que la diferencia entre cada T_g y T_x de un vidrio es al menos 5K (o incluso al menos 10K, al menos 15K, al menos 20K, al menos 25K, al menos 30K o al menos 35K), y en los que uno o más de los vidrios adicionales contienen opcionalmente menos que 20% en peso de SiO_2 (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de SiO_2), menos que 20% en peso de B_2O_3 (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de B_2O_3) y menos que 40% en peso de P_2O_5 (o incluso menos que 35%, menos que 30%, menos que 25%, menos que 20%, menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de P_2O_5). Preferiblemente, el vidrio o, si se usa más que un vidrio, al menos uno de los vidrios, comprende menos que 40 (preferiblemente menos que 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 o incluso 0) por ciento en peso del vidrio de SiO_2 , B_2O_3 , y P_2O_5 colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.

Deseablemente, la razón de la T_g a T_x es al menos 0.5. Los ejemplos de partículas de vidrios útiles incluyen aquéllas que comprenden vidrios $\text{REO-Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ y $\text{REO-Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$. Otros vidrios útiles pueden también incluir vidrios $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$, BaO-TiO_2 , $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, REO (es decir, óxido(s) de tierra(s) rara(s))- Al_2O_3 .

Las formas de realización del método según la presente invención permiten, incluso para ciertas composiciones cerámicas, la formación de formas y tamaños de artículos que no son obtenibles mediante métodos convencionales. Típicamente, la coalescencia del vidrio se intensifica si el vidrio se encuentra bajo presión durante el calentamiento. En una forma de realización, se coloca una carga de vidrio (por ejemplo, partículas (incluidas cuentas), fibras, etc.) en un molde y se ejerce presión en caliente a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítreo, en las que el flujo viscoso del vidrio llega a la coalescencia en un artículo.

En esta solicitud:

“material amorf” se refiere a un material derivado de una fase fundida y/o de vapor que carece de cualquier estructura cristalina de amplio espectro, determinada por difracción de rayos x, y/o que tiene un pico exotérmico que corresponde a la cristalización del material amorf, determinado por DTA (análisis térmico diferencial) mediante el ensayo descrito en este documento y titulado “Análisis Térmico Diferencial”;

“cerámico” incluye material amorf, vidrio, cerámica cristalina, vitrocerámica y combinaciones de los anteriores;

“vidrio” se refiere a un material amorf que presenta una temperatura de transición vítreo;

“vitrocerámico” se refiere a cerámica que comprende cristales formados por tratamiento con calor del material amorf;

“óxidos de tierras raras” se refiere a óxido de cerio (p.ej., CeO_2), óxido de dispropasio (p.ej., Dy_2O_3), óxido de erbio (p.ej., Er_2O_3), óxido de europio (p.ej., Eu_2O_3), óxido de gadolinio (p.ej., Gd_2O_3), óxido de holmio (p.ej., Ho_2O_3), óxido de lantano (p.ej., La_2O_3), óxido de lutecio (p.ej., Lu_2O_3), óxido de neodimio (p.ej., Nd_2O_3), óxido de praseodimio (p.ej., Pr_6O_{11}), óxido de samario (p.ej., Sm_2O_3), óxido de terbio (p.ej., Tb_2O_3), óxido de torio (p.ej., Th_4O_7), óxido de tulio (p.ej., Tm_2O_3), óxido de iterbio (p.ej., Yb_2O_3) y combinaciones de los anteriores;

ES 2 295 396 T3

“REO” se refiere a óxido(s) de tierras raras;

“T_g” se refiere a la temperatura de transición vítrea, según se determina en el Ejemplo 1;

5 “T_f” se refiere al punto de fusión del vidrio; y

“T_x” se refiere a la temperatura de inicio de la cristalización, según se determina en el Ejemplo 1.

Además, se entiende en este documento que a menos que se establezca que un óxido metálico (por ejemplo, 10 Al₂O₃, complejo Al₂O₃-óxido metálico, etc.) es cristalino, por ejemplo, en un material vitrocerámico, dicho óxido metálico puede ser amorfo, cristalino o presentar porciones amorfas y porciones cristalinas. Por ejemplo, si un material vitrocerámico comprende Al₂O₃ y ZrO₂, el Al₂O₃ y el ZrO₂ pueden cada uno de ellos estar en estado amorfo, en estado 15 cristalino o en porciones en estado amorfo y porciones en estado cristalino, o incluso como producto de reacción con otro(s) óxido(s) metálico(s) (p. ej., a menos que se establezca que, por ejemplo, el Al₂O₃ está presente como Al₂O₃ cristalino o una fase cristalina específica de Al₂O₃ (p.ej., alfa Al₂O₃), puede estar presente como Al₂O₃ cristalino y/o como parte de uno o más complejos cristalinos Al₂O₃-óxidos metálicos). Además, se entiende que las vitrocerámicas formadas por calentamiento de materiales amorfos que no presentan una T_g pueden no comprender realmente vidrio, sino que en vez de eso pueden comprender los cristales y el material amorfos que no presenta una T_g.

20 Opcionalmente, ciertos artículos de vidrio fabricados según la presente invención pueden tratarse con calor para cristalizar el vidrio al menos parcialmente, con objeto de proporcionar un material vitrocerámico.

La Fig. 1 es una curva DTA del material del Ejemplo 1; y

25 Las Figs. 2-6 son curvas DTA de los materiales de los Ejemplos 2, 5, 6, 7 y 9, respectivamente.

En general, las cerámicas según la presente invención pueden fabricarse por calentamiento (incluido a la llama) de las fuentes de los óxidos metálicos apropiados para formar un fundido, deseablemente un fundido homogéneo y, a continuación, por enfriamiento rápido del fundido para proporcionar materiales amorfos o cerámicas que comprenden 30 materiales amorfos. Materiales amorfos y cerámicas que comprenden materiales amorfos según la presente invención pueden fabricarse, por ejemplo, por calentamiento (incluido a la llama) de las fuentes de los óxidos metálicos apropiados para formar un fundido, deseablemente un fundido homogéneo y, a continuación, por enfriamiento rápido del fundido para proporcionar el material amorfos. Las formas de realización de los materiales amorfos pueden efectuarse, por ejemplo, fundiendo las fuentes de los óxidos metálicos en cualquier horno adecuado (p. ej., un horno de calentamiento por inducción, un horno a gas o un horno eléctrico) o, por ejemplo, en un horno de plasma. El fundido resultante 35 se enfriá (p. ej., descargando el fundido en un medio de enfriamiento (p. ej., chorros de aire a alta velocidad, líquidos, platos metálicos (incluidos platos metálicos templados), rodillos metálicos (incluidos rodillos metálicos templados), bolas metálicas (incluidas bolas metálicas templadas) y análogos).

40 Formas de realización de materiales amorfos pueden también obtenerse mediante otras técnicas, tales como: fusión de fibras por láser con enfriamiento por caída libre, técnica de hilado de Taylor, técnica de plasmatrón, técnica de martillo y yunque, enfriamiento rápido en centrífuga, enfriamiento a chorro de pistola de aire, enfriamiento rápido por rodillo simple y rodillo duplo, enfriamiento rápido por rodillo laminador y extracción por fusión en gotas colgantes (véase, p. ej., *Rapid Solidification of Ceramics*, Brockway et. al, Metals And Ceramics Information Center, A 45 Department of Defense Information Analysis Center, Columbus, OH, January, 1984). Formas de realización de materiales amorfos pueden también obtenerse mediante otras técnicas, tales como: pirólisis térmica (incluidas técnicas de llama, láser o asistidas por plasma) de precursores adecuados, síntesis física de vapor (PVS) de precursores metálicos y procesado mecanoquímico.

50 En un método, el vidrio útil para la presente invención se puede fabricar utilizando fusión a la llama, como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 6.254.981 (Castle). En este método, los materiales fuente de óxidos metálicos se introducen (p. ej., en forma de partículas, a veces denominadas “partículas de alimentación”) directamente en un quemador (p. ej., un quemador metano-aire, un quemador acetileno-oxígeno, un quemador hidrógeno-oxígeno y análogos), y seguidamente se enfrián rápidamente en, por ejemplo, agua, aceite de enfriamiento, aire o análogos. Las 55 partículas de alimentación pueden estar formadas, por ejemplo, por moliendas, aglomerados (p. ej., secados por spray), fundidos o sinterizados de las fuentes de óxidos metálicos. El tamaño de las partículas de alimentación introducidas en la llama determina generalmente el tamaño de las partículas/cuentas de vidrio resultantes.

Los ejemplos de vidrios útiles para llevar a cabo la presente invención incluyen aquéllos que comprenden vidrios 60 de CaO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-ZrO₂, BaO-TiO₂, La₂O₃-TiO₂, REO-Al₂O₃, REO-Al₂O₃-ZrO₂, REO-Al₂O₃-SiO₂ y SrO-Al₂O₃-ZrO₂. Las formulaciones de vidrios útiles incluyen aquéllas de, o próximas a, la composición eutéctica. Además de las composiciones CaO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-ZrO₂, BaO-TiO₂, La₂O₃-TiO₂, REO-Al₂O₃, REO-Al₂O₃-ZrO₂, 65 REO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ y SrO-Al₂O₃-ZrO₂ descritas en este documento, otras composiciones, incluidas composiciones eutéticas, serán de utilidad evidente para los expertos en la técnica después de revisar la presente descripción. Por ejemplo, se conocen en la técnica diagramas de fase en los que se representan varias composiciones, incluidas 70 composiciones eutéticas.

ES 2 295 396 T3

Sorprendentemente, se ha encontrado que las cerámicas de la presente invención se pueden obtener sin limitaciones en cuanto a sus dimensiones. Se ha encontrado que esto es posible a través de una etapa de coalescencia efectuada a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítreo. Por ejemplo, como es evidente por la Fig. 1, un vidrio útil fabricado llevando a cabo la presente invención experimenta transición vítreo (T_g) antes de que ocurra una cristalización significativa (T_x), como se evidencia por la existencia de un evento endotérmico (T_g) a una temperatura inferior a la del evento exotérmico (T_x). Este hecho permite la fabricación a gran escala de artículos de cualquier dimensión a partir de partículas de vidrio relativamente pequeñas. Más específicamente, por ejemplo, se puede proporcionar un artículo según la presente invención mediante calentamiento, por ejemplo, de partículas de vidrio (incluidas cuentas y microesferas), fibras, etc., útiles llevando a cabo la presente invención a temperaturas por encima de T_g , de manera que las partículas de vidrio, etc., coalescen para componer una forma y después de la coalescencia se enfriá la forma para proporcionar el artículo. En ciertas formas de realización, el calentamiento se efectúa a al menos una temperatura comprendida en el intervalo de aproximadamente 725°C a aproximadamente 1100°C.

Sorprendentemente, para ciertas formas de realización según la presente invención, la coalescencia se puede efectuar a temperaturas significativamente más elevadas que la temperatura de cristalización (T_x). Sin querer limitarse a la teoría, se cree que las cinéticas relativamente bajas de cristalización permiten que el flujo viscoso acceda a temperaturas más elevadas. Típicamente, el vidrio se encuentra bajo presión durante la coalescencia para ayudar a la coalescencia del vidrio. En una forma de realización, se coloca una carga de partículas de vidrio, etc. en un molde y se ejerce presión en caliente a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítreo, en las que el flujo viscoso del vidrio llega a la coalescencia en una parte relativamente grande. Típicamente, el material amorfo está bajo presión (p. ej., mayor que cero a 1 GPa o mayor) durante la coalescencia para ayudar a la coalescencia del material amorfo. También se encuentra dentro del ámbito de la presente invención efectuar una coalescencia adicional para mejorar adicionalmente las propiedades deseables del artículo. Por ejemplo, puede ejercerse una presión hidrostática en caliente (p. ej., a temperaturas de aproximadamente 900°C a aproximadamente 1400°C) para eliminar la porosidad residual, aumentando la densidad del material. Se encuentra también dentro del ámbito de la presente invención coalescer el vidrio vía presión isostática en caliente, extrusión en caliente u otras técnicas asistidas por presión.

El tratamiento por calor puede llevarse a cabo mediante cualquiera de una gran variedad de maneras, incluidas aquellas conocidas en la técnica para tratamiento térmico de vidrios, con objeto de proporcionar materiales vitrocerámicos. Por ejemplo, el tratamiento térmico puede efectuarse en lotes, por ejemplo, mediante el uso de hornos resistivos calentados por inducción o por gas. Alternativamente, por ejemplo, el tratamiento térmico puede efectuarse en continuo, por ejemplo, mediante el uso de hornos rotatorios. En el caso de un horno rotatorio, el material se alimenta directamente en un horno que está operando a temperatura elevada. El tiempo de residencia a temperatura elevada puede ir de algunos segundos (en algunas formas de realización incluso menos que 5 segundos) a algunos minutos o a varias horas. La temperatura puede encontrarse, en cualquier caso, de 900°C a 1600°C, típicamente entre 1200°C y 1500°C. Se encuentra también dentro del ámbito de la presente invención efectuar alguno de los tratamientos térmicos en lotes (p. ej., para la etapa de nucleación) y otros en continuo (p. ej., para la etapa de crecimiento cristalino y para alcanzar la densidad deseada). Para la etapa de nucleación, en algunas formas de realización la temperatura se encuentra típicamente entre aproximadamente 900°C a aproximadamente 1100°C, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 925°C a aproximadamente 1050°C. Igualmente, para la etapa de densificación, en algunas formas de realización la temperatura se encuentra típicamente en un intervalo de aproximadamente 1100°C a aproximadamente 1600°C, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1200°C a aproximadamente 1500°C. Este tratamiento por calor puede tener lugar, por ejemplo, alimentando el material directamente en un horno a temperatura elevada. Alternativamente, por ejemplo, el material se puede alimentar en un horno a una temperatura mucho más baja (p. ej., temperatura ambiente), calentando seguidamente a la temperatura deseada a una velocidad de calentamiento prede terminada. Se encuentra dentro del ámbito de la presente invención efectuar el tratamiento térmico en una atmósfera diferente del aire. En algunos casos puede ser incluso deseable efectuar el tratamiento térmico en atmósfera(s) reductora(s). Además, por ejemplo, puede ser deseable efectuar el tratamiento térmico bajo presión de un gas, como en, por ejemplo, los casos de presión isostática en caliente o horno de gas a presión.

Se conocen en la técnica fuentes, incluidas fuentes comerciales, de óxidos metálicos, tales como Al_2O_3 , BaO , CaO , óxidos de tierras raras (p.ej., CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 y combinaciones de los anteriores), $\text{TiO}_{2y}\text{ZrO}_2$. Por ejemplo, las fuentes de Al_2O_3 (con respecto a óxido teórico) incluyen bauxita (incluidas tanto bauxita natural como bauxita producida sintéticamente), bauxita calcinada, áluminas hidratadas (p. ej., boehmita y gibbsita), aluminio, álumina de proceso Bayer, mineral de aluminio, gamma álumina, alfa álumina, sales de aluminio, nitratos de aluminio y combinaciones de los anteriores. La fuente de Al_2O_3 puede contener, o sólo proporcionar, Al_2O_3 . Alternativamente, la fuente de Al_2O_3 puede contener o proporcionar Al_2O_3 así como uno o más óxidos metálicos diferentes del Al_2O_3 (incluidos materiales complejos que contienen Al_2O_3 ·óxidos metálicos (p. ej., $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, etc.)).

Las fuentes, incluidas fuentes comerciales, de óxidos de tierras raras incluyen polvos de óxidos de tierras raras, metales de tierras raras, minerales que contienen tierras raras (p. ej., bastnasita y monacita), sales de tierras raras, nitratos de tierras raras y carbonatos de tierras raras. La fuente de óxido(s) de tierras raras puede contener, o sólo proporcionar, el óxido(s) de tierras raras. Alternativamente, el óxido(s) de tierras raras puede contener o proporcionar el óxido(s) de tierras raras así como uno o más óxidos metálicos diferentes del óxido(s) de tierras raras (incluidos materiales complejos que contienen óxido de tierra rara·otros óxidos metálicos (p. ej., $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, etc.)).

ES 2 295 396 T3

Las fuentes, incluidas fuentes comerciales, de ZrO_2 (con respecto a óxido teórico) incluyen polvos de óxido de zirconio, arena de zirconio, zirconio, minerales que contienen zirconio y sales de zirconio (p. ej., carbonatos, acetatos, nitratos, cloruros, hidróxidos de zirconio y combinaciones de los anteriores). Además, o alternativamente, la fuente de ZrO_2 puede contener o proporcionar ZrO_2 así como otros óxidos metálicos, tal como hafnia. Las fuentes, incluidas

- 5 fuentes comerciales, de HfO_2 (con respecto a óxido teórico) incluyen polvos de óxido de hafnio, hafnio, minerales que contienen hafnio y sales de hafnio. Además, o alternativamente, la fuente de HfO_2 puede contener o proporcionar HfO_2 así como otros óxidos metálicos, tales como ZrO_2 .

Las fuentes, incluidas fuentes comerciales, de BaO incluyen polvos de óxido de bario, minerales que contienen 10 bario, sales de bario, nitratos de bario y carbonatos de bario. La fuente de óxido de bario puede contener, o sólo proporcionar, óxido de bario. Alternativamente, la fuente de óxido de bario puede contener o proporcionar óxido de bario así como uno o más óxidos metálicos diferentes del óxido de bario (incluidos materiales complejos que contienen óxido de bario y otros óxidos metálicos).

15 Las fuentes, incluidas fuentes comerciales, de CaO incluyen polvos de óxido de calcio y minerales que contienen calcio. La fuente de óxido(s) de calcio puede contener, o sólo proporcionar, óxido de calcio. Alternativamente, la fuente de óxido de calcio puede contener o proporcionar óxido de calcio así como uno o más óxidos metálicos diferentes del óxido de calcio (incluidos materiales complejos que contienen óxido de calcio y otros óxidos metálicos).

20 Las fuentes, incluidas fuentes comerciales, de óxidos de tierras raras incluyen polvos de óxidos de tierras raras, metales de tierras raras, minerales que contienen tierras raras (p. ej., bastnasita y monacita), sales de tierras raras, nitratos de tierras raras y carbonatos de tierras raras. La fuente de óxido(s) de tierras raras puede contener, o sólo proporcionar, el óxido(s) de tierras raras. Alternativamente, el óxido(s) de tierras raras puede contener o proporcionar el óxido(s) de tierras raras, así como uno o más óxidos metálicos diferentes del óxido(s) de tierras raras (incluidos materiales complejos que contienen óxido de tierra rara-otros óxidos metálicos (p. ej., $Dy_3Al_5O_{12}$, $CeAl_{11}O_{18}$, etc.)).

25 Las fuentes, incluidas fuentes comerciales, de SiO_2 incluyen polvos de sílice, metales silícicos y minerales que contienen silicio. La fuente de óxido de silicio puede contener, o sólo proporcionar, óxido de silicio. Alternativamente, la fuente de óxido de silicio puede contener o proporcionar óxido de silicio así como uno o más óxidos metálicos diferentes del óxido de silicio (incluidos materiales complejos que contienen óxido de silicio y otros óxidos metálicos).

30 Las fuentes, incluidas fuentes comerciales, de SrO incluyen polvos de óxido de estroncio, carbonatos de estroncio y minerales que contienen estroncio. La fuente de óxido de estroncio puede contener, o sólo proporcionar, óxido de estroncio. Alternativamente, la fuente de óxido de estroncio puede contener o proporcionar óxido de estroncio así como uno o más óxidos metálicos diferentes del óxido de estroncio (incluidos materiales complejos que contienen óxido de calcio y otros óxidos metálicos).

35 Las fuentes, incluidas fuentes comerciales, de TiO_2 incluyen polvos de óxido de titanio, metales de titanio y minerales que contienen titanio. La fuente de óxido de titanio puede contener, o sólo proporcionar, óxido de titanio. Alternativamente, la fuente de óxido de titanio puede contener o proporcionar óxido de titanio así como uno o más óxidos metálicos diferentes del óxido de titanio (incluidos materiales complejos que contienen óxido de titanio y otros óxidos metálicos).

40 Las fuentes, incluidas fuentes comerciales, de ZrO_2 (con respecto a óxido teórico) incluyen polvos de óxido de zirconio, arena de zirconio, zirconio, minerales que contienen zirconio y sales de zirconio (p. ej., carbonatos, acetatos, nitratos, cloruros, hidróxidos de zirconio y combinaciones de los anteriores). Además, o alternativamente, la fuente de ZrO_2 puede contener o proporcionar ZrO_2 así como otros óxidos metálicos, tal como hafnia. Las fuentes, incluidas

- 45 fuentes comerciales, de HfO_2 (con respecto a óxido teórico) incluyen polvos de óxido de hafnio, hafnio, minerales que contienen hafnio y sales de hafnio. Además, o alternativamente, la fuente de HfO_2 puede contener o proporcionar HfO_2 así como otros óxidos metálicos, tales como ZrO_2 .

50 Opcionalmente, las cerámicas según la presente invención comprenden adicionalmente óxidos metálicos más allá de los necesarios para la composición general. La adición de ciertos óxidos metálicos puede alterar las propiedades y/o la estructura cristalina o la microestructura de las cerámicas fabricadas según la presente invención, así como el procesado de los materiales de partida y de los intermedios en la fabricación de la cerámica. Por ejemplo, se ha observado que adiciones de óxidos, tales como MgO , CaO , Li_2O y Na_2O alteran tanto la T_g como la T_x del vidrio. Aunque no se pretende limitarse a la teoría, se cree que tales adiciones ejercen influencia en la formación del vidrio. Además, por ejemplo, tales adiciones de óxido pueden disminuir la temperatura de fusión del sistema global (es decir, dirigen el sistema hacia un eutéctico que funde a temperatura más baja) y facilitar la formación del vidrio. Eutéticos complejos en sistemas multicomponentes (cuaternario, etc.) pueden resultar en una mejor capacidad de formación del vidrio. La viscosidad del fundido líquido y la viscosidad del vidrio en sus intervalos de "trabajo" pueden también verse afectadas por la adición de óxidos metálicos más allá de la necesaria para la composición general.

55 En algunos ejemplos, puede preferirse incorporar cantidades limitadas de óxidos metálicos seleccionados del grupo consistente en Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 , V_2O_3 y combinaciones de los anteriores. Las fuentes, incluidas las fuentes comerciales, incluyen los óxidos mismos, óxidos complejos, minerales, carbonatos, acetatos, nitratos, cloruros, hidróxidos, etc. Estos óxidos metálicos pueden añadirse, por ejemplo, para modificar una propiedad física de las partículas abrasivas resultantes y/o para mejorar el procesado. En los casos en los que se usan estos óxidos metálicos, se añaden

ES 2 295 396 T3

típicamente de más que 0% a 20% en peso, preferiblemente más que 0% a 5% en peso y más preferiblemente más que 0% a 2% en peso de material vitrocerámico, dependiendo, por ejemplo, de la propiedad deseada.

Otras composiciones adicionales de vidrios que pueden usarse en conjunto con los vidrios requeridos para llevar a cabo la presente invención incluyen aquellos vidrios convencionales que se conocen bien en la técnica, incluidas las fuentes de los mismos.

Para los vidrios que desvitrifican para formar vitrocerámicas, la cristalización puede también verse afectada por las adiciones de materiales más allá de las necesarias para la composición general. Por ejemplo, ciertos metales, óxidos metálicos (p. ej., titanatos y zirconatos) y fluoruros pueden actuar, por ejemplo, como agentes de nucleación, hecho que resulta en una nucleación heterogénea beneficiosa de los cristales. Además, la adición de algunos óxidos puede cambiar la naturaleza de fases metaestables, desvitrificando el vidrio en el recocido. En otro aspecto, para cerámicas según la presente invención que comprenden ZrO₂ cristalino, puede ser deseable añadir óxidos metálicos (p. ej., Y₂O₃, TiO₂, CaO y MgO) que se sabe que estabilizan la forma tetragonal/cúbica del ZrO₂.

Los ejemplos de óxidos metálicos opcionales (es decir, óxidos metálicos más allá de los necesarios para la composición general) pueden incluir, con respecto a óxido teórico, Al₂O₃, BaO, CaO, Cr₂O₃, CoO, Fe₂O₃, GeO₂, HfO₂, Li₂O, MgO, MaO, NiO, Na₂O, P₂O₅, óxidos de tierras raras, Sc₂O₃, SiO₂, SrO, TeO₂, TiO₂, V₂O₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂ y combinaciones de los anteriores. Las fuentes, incluidas las fuentes comerciales, incluyen los óxidos mismos, óxidos complejos, minerales, carbonatos, acetatos, nitratos, cloruros, hidróxidos, etc. Adicionalmente, por ejemplo, con respecto a Y₂O₃, las fuentes, incluidas las fuentes comerciales, de Y₂O₃ (con respecto a óxido teórico) incluyen polvos de óxido de itrio, itrio, minerales que contienen itrio y sales de itrio (p. ej., carbonatos, nitratos, cloruros e hidróxidos de itrio y combinaciones de los anteriores). La fuente de Y₂O₃ puede contener, o sólo proporcionar, Y₂O₃. Alternativamente, la fuente de Y₂O₃ puede contener o proporcionar Y₂O₃ así como uno o más óxidos metálicos diferentes del Y₂O₃ (incluidos materiales complejos que contienen Y₂O₃·óxidos metálicos (p. ej., Y₃Al₅O₁₂)).

En algunas formas de realización puede ser ventajosa, para al menos una porción de una fuente de óxido metálico (en algunas formas de realización, preferiblemente 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 o incluso al menos 95 por ciento en peso), la obtención por adición de un material metálico particulado que comprende al menos uno de los metales M (p. ej., Al, Ca, Cu, Cr, Fe, Li, Mg, Ni, Ag, Ti, Zr y combinaciones de los anteriores) que posee una entalpía de formación de óxido negativa o la obtención por adición al fundido de una aleación del mismo metal o, de otra manera, por adición del metal con los otros materiales de partida. Aunque no se pretende limitarse a la teoría, se cree que el calor resultante de la reacción exotérmica asociada con la oxidación del metal es beneficioso en la formación de un fundido homogéneo, resultando un material amorfó. Por ejemplo, se cree que el calor adicional generado por la reacción de oxidación en el material de partida elimina o minimiza la transferencia de calor insuficiente y, en consecuencia, facilita la formación y homogeneidad del fundido, particularmente cuando se forman partículas amorfas con dimensiones de x, y y z por encima de 150 micrómetros. Se cree además que la disponibilidad del calor adicional ayuda a impulsar varias reacciones químicas y procesos físicos (p. ej., densificación y esferoidización) hasta su finalización. Adicionalmente, se cree que, para algunas formas de realización, la presencia del calor adicional generado por la reacción de oxidación posibilita realmente la formación del fundido, que sería difícil de obtener de otra manera o no sería práctico debido al elevado punto de fusión de los materiales. Además, la presencia del calor adicional generado por la reacción de oxidación posibilita realmente la formación de material amorfó que, de otra manera, no podría fabricarse o no podría fabricarse en la gama de tamaños deseada. Otra ventaja de la invención incluye, en lo que se refiere a la formación de los materiales amorfos, que muchos de los procesos físicos y químicos, tales como fusión, densificación y esferoidización, pueden conseguirse en períodos cortos de tiempo, de manera que se pueden alcanzar velocidades de enfriamiento muy altas. Para obtener detalles adicionales, véase la solicitud copendiente que tiene el Número de Publicación de EE.UU. 2003/0110 709 A1, presentada en la misma fecha que la presente solicitud.

La selección particular de las fuentes de óxidos metálicos y de otros aditivos para fabricar cerámicas según la presente invención tiene en cuenta típicamente, por ejemplo, la composición y microestructura deseadas de las cerámicas resultantes, el grado de cristalinidad deseado, si se desea alguno, las propiedades físicas deseadas (p. ej., dureza o resistencia) de las cerámicas resultantes, evitar o minimizar la presencia de impurezas indeseables, las características deseadas de las cerámicas resultantes y/o el proceso particular (incluido equipamiento y cualquier purificación de los materiales de partida antes y/o durante la fusión y/o la solidificación) usado para preparar las cerámicas.

Las fuentes de óxidos metálicos y los otros aditivos pueden estar en cualquier forma adecuada para el proceso y el equipamiento utilizados para la presente invención. Los materiales de partida pueden ser fundidos y rápidamente enfriados mediante el uso de técnicas y equipamientos conocidos en la técnica para fabricar vidrios óxidos y metales amorfos. Las velocidades de enfriamiento deseables incluyen aquéllas de 50K/s y superiores. Las técnicas de enfriamiento conocidas en la técnica incluyen enfriamiento por rodillos. El enfriamiento por rodillos se puede llevar a cabo, por ejemplo, fundiendo las fuentes de óxidos metálicos a una temperatura de típicamente 20-200°C más alta que la del punto de fusión y enfriando/templando el fundido pulverizándolo a alta presión (p. ej., usando un gas, tal como aire, argón, nitrógeno o análogos) sobre un rodillo(s) giratorio(s) de alta velocidad. Típicamente, los rodillos están fabricados en metal y se refrigeran con agua. Moldes metálicos en forma de libro pueden también ser útiles para enfriar/templar el fundido.

ES 2 295 396 T3

Otras técnicas de para formar fundidos, fundidos enfriados/templados, y/o bien, para formar vidrios, incluyen templado en fase de vapor, pulverización por plasma, extracción del fundido y atomización por gas. El templado en fase de vapor puede llevarse a cabo, por ejemplo, por deposición de una capa fina (sputtering), en la que las aleaciones metálicas o las fuentes de óxidos metálicos que se usan se forman en un blanco(s) de deposición. El blanco 5 se fija en una posición predeterminada en un aparato de deposición, colocándose el sustrato(s) a ser revestido en una posición opuesta al blanco(s). Con presiones típicas de 1,3 Pa (10^{-3} torr) de oxígeno gaseoso y Ar gaseoso se genera una descarga entre el blanco(s) y el sustrato(s), de manera que el Ar o el oxígeno colisionan contra el blanco para comenzar la reacción de deposición, depositándose como consecuencia una película de composición determinada sobre le sustrato. Para encontrar detalles adicionales con respecto a la pulverización por plasma, véase, por ejemplo, 10 la solicitud copendiente que tiene el número de publicación EE.UU. 2004/0023 078 A1, presentada en la misma fecha que la presente solicitud.

La atomización por gas implica partículas que se introducen en fusión para convertirlas en un fundido. Se atomiza 15 un flujo fino de dicho fundido mediante el contacto con un chorro de aire disruptivo (es decir, el flujo se divide en finas gotículas). A continuación, se recogen las partículas de vidrio resultantes, sustancialmente discretas y generalmente elipsoidales. La extracción de fundidos se puede llevar a cabo, por ejemplo, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.605.870 (Strom-Olsen *et al.*). Técnicas no acumulativas de formación de vidrios, en las que se utiliza calentamiento por rayos láser según se describe, por ejemplo, en la solicitud PCT que tiene el número de publicación WO 20 01/27046 A1, publicada el 4 de Abril de 2001, pueden también ser útiles en la fabricación de vidrios según la presente invención.

Se cree que la velocidad de enfriamiento afecta a las propiedades del material amorfó templado. Por ejemplo, la 25 temperatura de transición vítreo, la densidad y otras propiedades del vidrio cambian típicamente con las velocidades de enfriamiento.

El enfriamiento rápido se puede efectuar también en atmósferas controladas, tales como ambientes reductores, neutros u oxidantes, con objeto de mantener y/o influenciar los estados de oxidación deseados, etc. durante el enfriamiento. La atmósfera puede también influenciar la formación del vidrio al influenciar las cinéticas de cristalización 30 del líquido subenfriado. Por ejemplo, se ha descrito un subenfriamiento mayor de fundidos de Al_2O_3 sin cristalización en atmósfera de argón que en atmósfera de aire.

Con respecto a la fabricación de partículas, por ejemplo, la cerámica resultante (p. ej., vidrios o vidrios que comprenden cerámicas) pueden tener un tamaño mayor que el deseado. Las cerámicas se pueden convertir, y normalmente 35 se convierten, en piezas de menor tamaño mediante el uso de técnicas de trituración y/o fragmentación conocidas en la técnica, incluidas trituración por rodillos, molienda en molino canario, trituración en trituradora de mandíbulas, molienda en molino de martillo, molienda en molino de bolas, molienda en molino de chorro, trituración en trituradora de impacto y análogas. En algunos ejemplos, es deseable tener dos o múltiples etapas de trituración. Por ejemplo, una vez formada la cerámica (solidificada), puede encontrarse en una forma mayor que la deseada. La primera etapa de trituración puede implicar triturar estas masas relativamente grandes o "trozos" para formar piezas más 40 pequeñas. Esta trituración de dichos trozos puede efectuarse con un molino de martillo, una trituradora de impacto o una trituradora de mandíbula. Subsiguientemente, estas piezas de menor tamaño pueden entonces triturarse para producir la distribución deseada de tamaño de partícula. Con objeto de producir la distribución deseada de tamaño de partícula (a veces denominada como tamaño o grado de grano) puede ser necesario llevar a cabo múltiples etapas de 45 trituración. En general, se optimizan las condiciones de trituración para conseguir la(s) forma(s) y la distribución de tamaño de partícula deseadas.

La forma de las partículas puede depender, en el caso en que las partículas se han formado por trituración, por ejemplo, de la composición del vidrio, la geometría en la que se ha enfriado y la manera en la que se ha triturado el vidrio (es decir, la técnica de trituración usada).

Ciertos artículos según la invención que comprenden vidrio pueden tratarse con calor para aumentar o al menos 50 cristalizar parcialmente el vidrio (incluyendo cristalizar el vidrio) para proporcionar una vitrocerámica. Se conoce bien en la técnica el tratamiento térmico de ciertos vidrios para formar materiales vitrocerámicos. Se conocen bien, para una serie de vidrios, las condiciones de calentamiento necesarias para nuclear y crecer las vitrocerámicas. Alternativamente, el experto en la técnica puede determinar las condiciones apropiadas a partir de un estudio Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) del vidrio mediante el uso de técnicas conocidas en la técnica. Un experto en la técnica, después de leer la descripción de la presente invención, debe estar capacitado para formar curvas TTT para vidrios según la presente invención y para determinar las condiciones de nucleación y/o crecimiento cristalino apropiadas para proporcionar cerámicas cristalinas, vitrocerámicas y cerámicas que comprenden vidrio según la presente 55 invención.

Típicamente, las vitrocerámicas son más resistentes que los vidrios a partir de los que son formadas. En consecuencia, se puede ajustar la resistencia del material, por ejemplo, mediante el grado en el que vidrio se convierte una(s) 60 fase(s) de cerámica(s) cristalina(s). Alternativamente, o además, la resistencia del material puede verse también afectada, por ejemplo, por el número de sitios de nucleación creados, que puede a su vez usarse para afectar al número y, a su vez, al tamaño de los cristales de la(s) fase(s) cristalina(s). Para encontrar detalles adicionales con respecto a la formación de vitrocerámicas véase, por ejemplo, la obra *Glass-Ceramics*, P.W. McMillan, Academic Press, Inc., 2nd edition, 1979.

ES 2 295 396 T3

Por ejemplo, durante el tratamiento térmico de un vidrio, tal como un vidrio que contiene Al_2O_3 , La_2O_3 , y ZrO_2 , se ha observado la formación de fases tales como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y, si está presente ZrO_2 , ZrO_2 cúbico/tetragonal y en algunos casos ZrO_2 monoclinico, a temperaturas por encima de aproximadamente 900°C. Aunque no se pretende limitarse a la teoría, se cree que las fases relacionadas con zirconia son las primeras fases de nucleación del vidrio. Por ejemplo, 5 se cree que las fases de Al_2O_3 , ReAlO_3 (en el que Re es al menos un catión de tierra rara), $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$, $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, etc. ocurren generalmente a temperaturas por encima de aproximadamente 925°C. El tamaño de los cristalitos durante esta etapa de nucleación puede ser del orden de nanómetros. Por ejemplo, se han observado cristales tan pequeños como de 10-15 nanómetros. Temperaturas más elevadas de tratamiento térmico llevan típicamente al crecimiento de los cristalitos y a la progresión de la cristalización. Al menos para algunas formas de realización, el 10 tratamiento térmico a una temperatura de aproximadamente 1300°C durante aproximadamente 1 hora proporciona una cristalización completa.

Ciertos artículos de cerámica fabricados según la presente invención contienen menos que 20% en peso de SiO_2 (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de SiO_2), menos 15 que 20% en peso de B_2O_3 (o incluso menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de B_2O_3) y menos que 40% en peso de P_2O_5 (o incluso menos que 35%, menos que 30%, menos que 25%, menos que 20%, menos que 15%, menos que 10%, menos que 5% en peso o incluso cero por ciento en peso de P_2O_5), con respecto al peso total de óxido metálico de la cerámica.

20 La microestructura o la composición de una fase (vítreo/amorfa/cristalina) de un material se puede determinar de varias maneras. Se pueden obtener varias informaciones mediante el uso de, por ejemplo, microscopía óptica, microscopía electrónica, análisis térmico diferencial (DTA) y difracción de rayos-x (XRD).

En los casos en que usa microscopía óptica, un material amorfó normalmente es predominantemente transparente 25 debido a la falta de centros de dispersión de la luz, tales como los límites del cristal, mientras que un material cristalino presenta una estructura cristalina y es opaco debido a efectos de dispersión de la luz.

En los casos en que se usa DTA, el material se clasifica como amorfó cuando la curva DTA correspondiente del material contiene un evento exotérmico de cristalización (T_x). Si la misma curva contiene además un evento 30 endotérmico (T_g) a una temperatura menor que T_x , se considera que consiste en una fase vítreo. Si la curva DTA del material no contiene tales eventos, se considera que contiene fases cristalinas.

El análisis térmico diferencial se puede llevar a cabo usando el siguiente método. El análisis DTA se puede efectuar (usando un equipo tal como el de la firma Netzsch Instruments, Selb, Alemania, bajo la marca comercial "NETZSCH STA 409 DTA/TGA") usando una fracción de tamaño -140+170 mesh (es decir, la fracción recogida entre tamices de 35 tamaño de apertura de 105 micrómetros y tamaño de apertura de 90 micrómetros). Se coloca una cantidad de cada muestra tamizada (típicamente aproximadamente 400 miligramos (mg)) en un porta-muestras de Al_2O_3 de 100 microlitros. Cada muestra se calienta en atmósfera estática de aire a una velocidad de 10°C/minuto, desde la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) a una temperatura de 1100°C.

40 En los casos en que se usa difracción de rayos-x por el método de polvo (usando un difractómetro de rayos-x tal como el de la marca comercial "PHILLIPS XRG 3100" de la firma Phillips, Mahwah, NJ, con radiación cobre K $\alpha 1$ de 1,54050 Ángstrom), las fases presentes en un material se pueden determinar mediante la comparación de los picos presentes en el difractograma XRD del material cristalizado con los patrones XRD de fases cristalinas que 45 se proporcionan en las bases de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), publicadas por el International Center for Diffraction Data. Además, la XRD se puede usar cualitativamente para determinar tipos de fases. La presencia de un pico ancho de intensidad difusa se considera como una indicación de la naturaleza amorfá de un material. La existencia en el mismo difractograma de un pico ancho y de picos bien definidos se considera como una indicación de la existencia de fases cristalinas dentro de una matriz amorfá. El material amorfó o cerámico 50 inicialmente formado (incluido el vidrio previo a la cristalización) puede ser de un tamaño mayor que el deseado. El material amorfó o cerámico se puede convertir en piezas de menor tamaño mediante el uso de técnicas de trituración y/o fragmentación conocidas en la técnica, incluidas trituración por rodillos, molienda en molino canario, trituración en trituradora de mandíbulas, molienda en molino de martillo, molienda en molino de bolas, molienda en molino de chorro, trituración en trituradora de impacto y análogas. En algunos ejemplos, es deseable tener dos o múltiples 55 etapas de trituración. Por ejemplo, una vez formada la cerámica (solidificada), puede encontrarse en una forma mayor que la deseada. La primera etapa de trituración puede implicar triturar estas masas relativamente grandes o "trozos" para formar piezas más pequeñas. Esta trituración de dichos trozos puede efectuarse con un molino de martillo, una trituradora de impacto o una trituradora de mandíbula. Subsiguientemente, estas piezas de menor tamaño pueden entonces triturarse para producir la distribución deseada de tamaño de partícula. Con objeto de producir la distribución deseada de tamaño de partícula (a veces denominada como tamaño o grado de grano) puede ser necesario llevar a cabo 60 múltiples etapas de trituración. En general, se optimizan las condiciones de trituración para conseguir la(s) forma(s) y la distribución de tamaño de partícula deseadas. Las partículas resultantes que no son del tamaño deseado se pueden triturar nuevamente si son demasiado grandes o se pueden "reciclar" y usar como material de partida para refundido si son demasiado pequeñas.

65 La forma de las partículas puede depender de, por ejemplo, la composición y/o la microestructura de la cerámica, la geometría en la que se ha enfriado y la manera en la que la cerámica se ha triturado (es decir, la técnica de trituración usada). En general, cuando se prefiere una forma de "bloques", debe emplearse más energía para conseguir esta forma.

ES 2 295 396 T3

A la inversa, cuando se prefiere una forma de “finos”, debe emplearse menos energía para conseguir esta forma. La técnica de trituración puede también cambiarse para conseguir diferentes formas deseadas. Para algunas partículas se desea típicamente una razón de aspecto promedio que va desde 1:1 a 5:1, y en algunas formas de realización de 1,25:1 a 3:1 o incluso de 1,5:1 a 2,5:1.

5 Los artículos cerámicos (incluidos los vitrocerámicos) fabricados según la presente invención pueden comprender al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cristalitos, de manera que los cristalitos tienen un tamaño medio menor que 1 micrómetro. En otro aspecto, los artículos cerámicos (incluidos los vitrocerámicos) fabricados según la presente invención pueden 10 comprender menos que al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cristalitos, de manera que los cristalitos tienen un tamaño medio menor que 0,5 micrómetros. En otro aspecto, las cerámicas (incluidas las vitrocerámicas) según la presente invención comprenden menos que al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 15 99 o incluso 100 por cien en volumen de cristalitos, de manera que los cristalitos tienen un tamaño medio menor que 0,3 micrómetros. En otro aspecto, los artículos cerámicos (incluidos los vitrocerámicos) fabricados según la presente invención pueden comprender menos que al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cristalitos, de manera que los cristalitos tienen un tamaño medio menor que 0,15 micrómetros. En otro aspecto, los artículos cerámicos (incluidos los vitrocerámicos) fabricados 20 según la presente invención pueden estar libres de al menos uno de los aspectos de una microestructura eutéctica (es decir, están libres de colonias y estructura lamelar) o de una microestructura no celular.

En otro aspecto, ciertos artículos cerámicos fabricados según la presente invención pueden comprender, por ejemplo, al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 o incluso 100 por cien en volumen de vidrio. En otro aspecto, ciertos artículos cerámicos fabricados según la presente invención pueden 25 comprender, por ejemplo, 100 o al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina.

30 Ciertos artículos fabricados según la presente invención comprenden vidrio que comprende CaO y Al₂O₃, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el CaO y el Al₂O₃, con respecto al peso total del vidrio.

35 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende vidrio (p. ej., al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de vidrio), comprendiendo el vidrio CaO y Al₂O₃, en el que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el CaO y el Al₂O₃, con respecto al peso total del vidrio.

40 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan vitrocerámicas que comprenden CaO y Al₂O₃, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la vitrocerámica comprende colectivamente el CaO y el Al₂O₃, con respecto al peso total de la vitrocerámica. La vitrocerámica puede 45 comprender, por ejemplo, al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 o 95 por cien en volumen de vidrio. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de cerámica cristalina.

50 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica cristalina CaO y Al₂O₃, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica cristalina comprende colectivamente el CaO y el Al₂O₃, con respecto al peso total de la cerámica cristalina. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

55 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica cristalina CaO y Al₂O₃, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica comprende colectivamente el CaO y el Al₂O₃, con respecto al peso total de la cerámica. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

60 Ciertos artículos fabricados según la presente invención comprenden vidrio que comprende CaO, Al₂O₃ y ZrO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el CaO, el Al₂O₃ y el ZrO₂, con respecto al peso total del vidrio.

65 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende vidrio (p. ej., al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de vidrio), comprendiendo el vidrio CaO, Al₂O₃ y ZrO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el CaO, el Al₂O₃ y el ZrO₂ con respecto al peso total del vidrio.

ES 2 295 396 T3

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan vitrocerámicas que comprenden CaO, Al₂O₃ y ZrO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la vitrocerámica comprende colectivamente el CaO, el Al₂O₃ y el ZrO₂, con respecto al peso total de la vitrocerámica. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de vidrio. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 ó 5 por cien en volumen de cerámica cristalina.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica cristalina CaO, Al₂O₃ y ZrO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica cristalina comprende colectivamente el CaO, el Al₂O₃ y el ZrO₂, con respecto al peso total de la cerámica cristalina. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica CaO, Al₂O₃ y ZrO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica comprende colectivamente el CaO, el Al₂O₃ y el ZrO₂, con respecto al peso total de la cerámica. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

Ciertos artículos fabricados según la presente invención comprenden vidrio que comprende BaO y TiO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el BaO y TiO₂, con respecto al peso total del vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende vidrio (p. ej., al menos 5, 10, 15, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de vidrio), comprendiendo el vidrio BaO y TiO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el BaO y el TiO₂, con respecto al peso total del vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan vitrocerámicas que comprenden BaO y TiO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la vitrocerámica comprende colectivamente el BaO y el TiO₂, con respecto al peso total de la vitrocerámica. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ó 95 por cien en volumen de vidrio. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 ó 5 por cien en volumen de cerámica cristalina.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica cristalina BaO y TiO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica cristalina comprende colectivamente el BaO y el TiO₂, con respecto al peso total de la cerámica cristalina. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica cristalina BaO y TiO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica cristalina comprende colectivamente el BaO y el TiO₂, con respecto al peso total de la cerámica cristalina. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

Ciertos artículos fabricados según la presente invención comprenden vidrio que comprende La₂O₃ y TiO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el La₂O₃ y el TiO₂, con respecto al peso total del vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende vidrio (p. ej., al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de vidrio), comprendiendo el vidrio La₂O₃ y TiO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el La₂O₃ y el TiO₂, con respecto al peso total del vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan vitrocerámicas que comprenden La₂O₃ y TiO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la vitrocerámica

ES 2 295 396 T3

comprende colectivamente el La_2O_3 y el TiO_2 , con respecto al peso total de la vitrocerámica. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ó 95 por cien en volumen de vidrio. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 ó 5 por cien en volumen de cerámica cristalina.

5 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica cristalina La_2O_3 y TiO_2 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica cristalina comprende colectivamente el La_2O_3 y el TiO_2 , con respecto al peso total de la cerámica cristalina. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

10 15 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica La_2O_3 y TiO_2 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica comprende colectivamente el La_2O_3 y el TiO_2 , con respecto al peso total de la cerámica. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

20 Ciertos artículos fabricados según la presente invención comprenden vidrio que comprende REO y Al_2O_3 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el REO y el Al_2O_3 , con respecto al peso total del vidrio.

25 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende vidrio (p. ej., al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de vidrio), comprendiendo el vidrio REO y Al_2O_3 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el REO y el Al_2O_3 , con respecto al peso total del vidrio.

30 35 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan vitrocerámicas que comprenden REO y Al_2O_3 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la vitrocerámica comprende colectivamente el REO y el Al_2O_3 , con respecto al peso total de la vitrocerámica. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ó 95 por cien en volumen de vidrio. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 ó 5 por cien en volumen de cerámica cristalina.

40 45 En otro aspecto, la presente invención proporciona vitrocerámicas que comprenden REO y Al_2O_3 , en las que, por ejemplo, la vitrocerámica presenta una microestructura que comprende cristalitos que poseen un tamaño medio de cristalitos de menos que 1 micrómetro (típicamente, menos que 500 nanómetros, incluso menos que 300, 200 ó 150 nanómetros; y, en algunas formas de realización, menos que 100, 75, 50, 25, ó 20 nanómetros) y que está libre de al menos uno de los aspectos de la microestructura eutéctica o de una microestructura no celular. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 por cien en volumen de vidrio. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 ó 5 por cien en volumen de cerámica cristalina.

50 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica cristalina REO y Al_2O_3 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica cristalina comprende colectivamente el REO y el Al_2O_3 , con respecto al peso total de la cerámica cristalina. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

55 60 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica cristalina REO y Al_2O_3 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica comprende colectivamente el REO y el Al_2O_3 , con respecto al peso total de la cerámica. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

65 Ciertos artículos fabricados según la presente invención comprenden vidrio que comprende REO y Al_2O_3 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el REO y el Al_2O_3 , con respecto al peso total del vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende vidrio (p. ej., al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100

ES 2 295 396 T3

por cien en volumen de vidrio), comprendiendo el vidrio REO, Al_2O_3 y ZrO_2 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el REO, el Al_2O_3 y el ZrO_2 con respecto al peso total del vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan vitrocerámicas que comprenden REO, Al_2O_3 y ZrO_2 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la vitrocerámica comprende colectivamente el REO, el Al_2O_3 y el ZrO_2 , con respecto al peso total de la vitrocerámica. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ó 95 por cien en volumen de vidrio. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 ó 5 por cien en volumen de cerámica cristalina.

En otro aspecto, la presente invención proporciona vitrocerámicas que comprenden REO, Al_2O_3 y ZrO_2 , en las que la vitrocerámica (a) presenta una microestructura que comprende cristalitos que poseen un tamaño medio de cristalitos de menos que 1 micrómetro (típicamente, menos que 500 nanómetros, incluso menos que 300, 200 ó 150 nanómetros; y, en algunas formas de realización, menos que 100, 75, 50, 25, ó 20 nanómetros) y (b) está libre de al menos uno de los aspectos de la microestructura eutéctica o de una microestructura no celular. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 por cien en volumen de vidrio. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 ó 5 por cien en volumen de cerámica cristalina.

20 En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende
cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95,
97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica cristalina REO,
Al₂O₃ y ZrO₂, en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica cristalina
comprende colectivamente el REO, el Al₂O₃ y el zrO₂, con respecto al peso total de la cerámica cristalina. La cerámica
puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15,
10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende 30 cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica REO, Al_2O_3 y ZrO_2 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica comprende colectivamente el REO, el Al_2O_3 y el ZrO_2 , con respecto al peso total de la cerámica. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al 35 menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende vidrio (p. ej., al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de vidrio), comprendiendo el vidrio REO, Al_2O_3 , ZrO_2 y SiO_2 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso del vidrio comprende colectivamente el REO, el Al_2O_3 y el ZrO_2 , con respecto al peso total del vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan vitrocerámicas que comprenden REO, Al_2O_3 , ZrO_2 y SiO_2 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99, o incluso 100) por ciento en peso de la vitrocerámica comprende colectivamente el REO, el Al_2O_3 y el ZrO_2 , con respecto al peso total de la vitrocerámica. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ó 95 por cien en volumen de vidrio. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 ó 5 por cien en volumen de cerámica cristalina.

50 En otro aspecto, la presente invención proporciona vitrocerámicas que comprenden REO, Al_2O_3 , ZrO_2 y SiO_2 , en las que la vitrocerámica (a) presenta una microestructura que comprende cristalitos que poseen un tamaño medio de cristalitos de menos que 1 micrómetro (típicamente, menos que 500 nanómetros, incluso menos que 300, 200 ó 150 nanómetros; y, en algunas formas de realización, menos que 100, 75, 50, 25, ó 20 nanómetros) y (b) está libre de al menos uno de los aspectos de la microestructura eutéctica o de una microestructura no celular. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 por cien en volumen de vidrio. La vitrocerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 ó 5 por cien en volumen de cerámica cristalina.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende 60 cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100 por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica cristalina REO, Al_2O_3 , ZrO_2 y SiO_2 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica cristalina comprende colectivamente el REO, el Al_2O_3 , el zrO_2 y el SiO_2 , con respecto al peso total de la cerámica cristalina. La 65 cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

En otro aspecto, ciertos artículos fabricados según la presente invención proporcionan una cerámica que comprende cerámica cristalina (p. ej., al menos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97,

ES 2 295 396 T3

98, 99 o incluso por cien en volumen de cerámica cristalina), comprendiendo la cerámica REO, Al_2O_3 y ZrO_2 , en los que al menos 80 (85, 90, 95, 97, 98, 99 o incluso 100) por ciento en peso de la cerámica comprende colectivamente el REO, el Al_2O_3 , el ZrO_2 y el SiO_2 , con respecto al peso total de la cerámica. La cerámica puede comprender, por ejemplo, al menos 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 ó 1 por cien en volumen de vidrio.

5 Las fases cristalinas que pueden estar presentes en cerámicas según la presente invención incluyen alúmina (p. ej., alúminas alfa y de transición), BaO , CaO , Cr_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 , GeO_2 , HfO_2 , Li_2O , MgO , MnO , NiO , Na_2O , P_2O_5 , REO, Sc_2O_3 , SiO_2 , SrO , TeO_2 , TiO_2 , V_2O_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , “óxidos metálicos complejos” (incluidos “complejos Al_2O_3 ·óxido metálico” (p. ej., el complejo Al_2O_3 ·REO)), y combinaciones de los anteriores.

10 Pueden encontrarse detalles adicionales referentes a las cerámicas que comprenden Al_2O_3 , al menos uno entre REO y Y_2O_3 , y al menos uno entre ZrO_2 y HfO_2 , incluidos detalles de fabricación, uso y propiedades, en las solicitudes que tienen los números de serie de EE.UU. 09/922.527, 09/922.528 y 09/922.530, presentadas el 2 de Agosto de 2001; 15 y en las Publicaciones de EE.UU. n°s 2003-0115805-A1, 2003-0110707-A1, 2003-0110709-A1, 2003-0126802-A1, 2003-0145525-A1, 2003-0126804-A1, 2004-0023078-A1 y 2004-0020245-A1 (Certificados de Presentación (Attorney Docket) n°s 56931US005, 56931US006, 56931US007, 56931US008, 56931US009, 56931US010, 57980US002 y 57981US002) presentadas en la misma fecha que la presente solicitud.

20 Típicamente, y deseablemente, la densidad (verdadera), a veces denominada como gravedad específica, de una cerámica según la presente invención es típicamente al menos 70% de la densidad teórica. Más deseablemente, la densidad (verdadera) de una cerámica según la presente invención es al menos 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99,5% ó 100% de la densidad teórica.

25 Los ejemplos de artículos según la presente invención incluyen menaje de cocina (p. ej., platos), soportes dentarios y fibras reforzadas, piezas insertadas de herramientas cortantes, materiales abrasivos y componentes estructurales de motores a gas (p. ej., válvulas y cojinetes). Otros artículos incluyen aquéllos que tienen un revestimiento protector de cerámica sobre la superficie externa de un cuerpo u otro sustrato. Además, por ejemplo, se puede usar una cerámica según la invención como material matriz. Por ejemplo, las cerámicas según la invención se pueden usar como aglutinante para materiales cerámicos y análogos, tales como diamante, BN-cúbico, Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 y SiC. Los ejemplos de artículos útiles comprenden materiales tales que incluyen revestimientos de sustratos composites, piezas insertadas de herramientas cortantes, aglomerados abrasivos y artículos abrasivos adheridos, tal como en maquinarias vitrificadas. Las cerámicas según la presente invención se pueden usar como aglutinantes y pueden, por ejemplo, aumentar el módulo, la resistencia al calor, la resistencia al desgaste y/o la resistencia del artículo composite.

35 35 La invención se compendia en los siguientes puntos:

(A). Un método de fabricación de un artículo de vidrio que comprende:

40 proporcionar un sustrato que incluye una superficie externa;

proporcionar al menos un primer vidrio, de manera que el primer vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en el que el primer vidrio tiene una T_g y una T_x , y en el que la diferencia entre la T_g y la T_x del primer vidrio es al menos 5K, contenido el vidrio menos que 20% en peso de SiO_2 , menos que 20% en peso de B_2O_3 y menos que 40% en peso de P_2O_5 ;

45 calentar el primer vidrio por encima de la T_g a una temperatura tal que al menos una parte del vidrio moja al menos una parte de la superficie externa del sustrato cuando está en contacto con el mismo; y

50 enfriar el vidrio para proporcionar un artículo que comprende una cerámica que comprende el vidrio unido a al menos una parte de la superficie externa del sustrato.

(B). El método según el punto (A), en el que la diferencia entre la T_g y la T_x es al menos 25K.

55 (C). El método según el punto (B), en el que el vidrio tiene una T_1 y en el que la razón de T_g a T_1 es al menos 0,5.

(D). El método según el punto (C), en el que el primer vidrio comprende menos que 40 por ciento en peso del vidrio de SiO_2 , B_2O_3 y P_2O_5 colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.

60 (E). El método según el punto (C), en el que el vidrio es un vidrio de REO- Al_2O_3 .

(F). El método según el punto (E), en el que el vidrio comprende al menos 80 por ciento en peso de Al_2O_3 y REO colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.

65 (G). El método según el punto (A), en el que el vidrio es un vidrio de REO- Al_2O_3 - ZrO_2 .

(H). El método según el punto (G), en el que el vidrio comprende al menos 80 por ciento en peso de Al_2O_3 , REO y ZrO_2 colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.

ES 2 295 396 T3

- (I) El método según el punto (A), en el que el artículo comprende vidrio y en el que el método comprende adicionalmente un tratamiento térmico del vidrio para proporcionar una vitrocerámica.
- (J). Un artículo fabricado según el método del punto (I).
- (K). El método según el punto (A), en el que la diferencia entre la T_g y la T_x es al menos 35K.
- (L). Un artículo fabricado según el método del punto (A).
- 10 (M). Un método de fabricación de un artículo de vidrio que comprende:
proporcionar un sustrato que incluye una superficie externa;
- 15 proporcionar al menos una primera pluralidad de partículas que comprenden vidrio, de manera que el vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en el que el vidrio tiene una T_g y una T_x , y en el que la diferencia entre la T_g y la T_x del vidrio es al menos 5K, conteniendo el vidrio menos que 20% en peso de SiO_2 , menos que 20% en peso de B_2O_3 y menos que 40% en peso de P_2O_5 ;
- 20 calentar el primer vidrio por encima de la T_g a una temperatura tal que al menos una parte del vidrio de la primera pluralidad de partículas moja al menos una parte de la superficie externa del sustrato; y
- enfriar el vidrio para proporcionar un artículo que comprende una cerámica que comprende el vidrio unido a al menos una parte de la superficie externa del sustrato.
- 25 (N). El método según el punto (M), en el que la diferencia entre la T_g y la T_x es al menos 25K.
- (O). El método según el punto (N), en el que el vidrio tiene una T_1 y en el que la razón de T_g a T_1 es al menos 0,5.
- 30 (P). El método según el punto (O), en el que el vidrio comprende menos que 40 por ciento en peso de SiO_2 , B_2O_3 y P_2O_5 colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.
- (Q). El método según el punto (O), en el que el vidrio es un vidrio de $\text{REO-Al}_2\text{O}_3$.
- 35 (R). El método según el punto (Q), en el que el vidrio comprende al menos 80 por ciento en peso de Al_2O_3 y REO colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.
- (S). El método según el punto (M), en el que el vidrio es un vidrio de $\text{REO-Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$.
- 40 (T). El método según el punto (S), en el que el vidrio comprende al menos 80 por ciento en peso de Al_2O_3 , REO y ZrO_2 colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.
- (U). El método según el punto (M), en el que el artículo comprende vidrio y en el que el método comprende adicionalmente un tratamiento térmico del vidrio para proporcionar una vitrocerámica.
- 45 (V). Un artículo fabricado según el método del punto (U).
- (W). El método según el punto (M), en el que la diferencia entre la T_g y la T_x es al menos 35K.
- (X). Un artículo fabricado según el método del punto (M).
- 50 (Aa). Un método de fabricación de un artículo que comprende:
proporcionar al menos un primer vidrio y un segundo vidrio, de manera que el primer vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en el que el primer vidrio tiene una T_{g1} y una T_{x1} , y en el que la diferencia entre la T_{g1} y la T_{x1} es al menos 5K, conteniendo el primer vidrio menos que 20% en peso de SiO_2 , menos que 20% en peso de B_2O_3 y menos que 40% en peso de P_2O_5 ;
- 55 calentar el primero y el segundo vidrios por encima de al menos T_{g1} , coalesciendo al menos el primer vidrio con el segundo vidrio para proporcionar el artículo.
- (Ab). El método según el punto (Aa), en el que la diferencia entre la T_{g1} y la T_{x1} es al menos 25K.
- (Ac). El método según el punto (Ab), en el que el vidrio tiene una T_{11} y en el que la razón de T_{g1} a T_{11} es al menos 0,5.
- 60 (Ad). El método según el punto (Ac), en el que el primer vidrio comprende menos que 40 por ciento en peso del vidrio de SiO_2 , B_2O_3 y P_2O_5 colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.

ES 2 295 396 T3

- (Ae). El método según el punto (Ad), en el que el vidrio es un vidrio de REO-Al₂O₃.
- (Af). El método según el punto (Ae), en el que el vidrio comprende al menos 80 por ciento en peso de Al₂O₃ y REO colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.
- 5 (Ag). El método según el punto (Aa), en el que el vidrio es un vidrio de REO-Al₂O₃-ZrO₂.
- (Ah). El método según el punto (Ag), en el que el vidrio comprende al menos 80 por ciento en peso de Al₂O₃, REO y ZrO₂ colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.
- 10 (Ai). El método según el punto (Aa), en el que el artículo comprende vidrio y en el que el método comprende adicionalmente un tratamiento térmico del vidrio para proporcionar una vitrocerámica.
- (Aj). Un artículo fabricado según el método del punto (Ai).
- 15 (Ak). El método según el punto (Aa), en el que la diferencia entre la T_{g1} y la T_{x1} es al menos 35K.
- (Al). Un artículo fabricado según el método del punto (Aa).
- 20 (Am). Un método de fabricación de un artículo que comprende:
- proporcionar al menos un primer vidrio y un segundo vidrio, de manera que el primer vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en el que el primer vidrio tiene una T_{g1} y una T_{x1}, y en el que la diferencia entre la T_{g1} y la T_{x1} es al menos 5K, conteniendo el primer vidrio menos que 20% en peso de SiO₂, menos que 20% en peso de B₂O₃ y menos que 40% en peso de P₂O₅, y en el que el segundo vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en el que el segundo vidrio tiene una T_{g2} y una T_{x2}, y en el que la diferencia entre la T_{g2} y la T_{x2} es al menos 5K, conteniendo el segundo vidrio menos que 20% en peso de SiO₂, menos que 20% en peso de B₂O₃ y menos que 40% en peso de P₂O₅;
- 25 calentar los vidrios por encima de la temperatura más alta de T_{g1} o T_{g2} y coalescer el primero y el segundo vidrios para proporcionar el artículo.
- 30 (An). El método según el punto (Am), en el que la diferencia entre cada T_{g1} y T_{x1} y entre cada T_{g2} y T_{x2} es al menos 25K.
- (Ao). El método según el punto (Am), en el que la razón de cada T_{g1} a T_{x1} y de cada T_{g2} a T_{x2} es al menos 0,5K.
- (Ap). El método según el punto (Ao), en el que ambos primer vidrio y segundo vidrio comprenden menos que 40 por ciento en peso de SiO₂, B₂O₃ y P₂O₅ colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.
- 35 (Aq). El método según el punto (Ao), en el que el vidrio es un vidrio de REO-Al₂O₃.
- (Ar). El método según el punto (Aq), en el que el vidrio comprende al menos 80 por ciento en peso de Al₂O₃ y REO colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.
- (As). El método según el punto (Am), en el que el vidrio es un vidrio de REO-Al₂O₃-ZrO₂.
- 40 (At). El método según el punto (As), en el que el vidrio comprende al menos 80 por ciento en peso de Al₂O₃, REO y ZrO₂ colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.
- (Au). El método según el punto (Am), en el que el artículo comprende vidrio y en el que el método comprende adicionalmente un tratamiento térmico del vidrio para proporcionar una vitrocerámica.
- 45 (Av). Un artículo fabricado según el método del punto (Au).
- (Aw). El método según el punto (Am), en el que la diferencia entre la T_g y la T_x es al menos 35K.
- (Ax). El método según el punto (Am), en el que el primer y el segundo vidrios tienen las mismas composiciones.
- (Ay). El método según el punto (Am), en el que el primer y el segundo vidrios tienen composiciones diferentes.
- 50 (Az). Un artículo fabricado según el método del punto (Am).
- (Ba). Un método de fabricación de un artículo que comprende:
- proporcionar al menos una primera pluralidad de partículas que comprenden vidrio, de manera que el vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en el que el vidrio tiene una T_g y una T_x, y en el que la diferencia entre la T_g y la T_x del vidrio es al menos 5K, conteniendo el vidrio menos que 20% en peso de SiO₂, menos que 20% en peso de B₂O₃ y menos que 40% en peso de P₂O₅;

ES 2 295 396 T3

calentar el vidrio por encima de la T_g y coalescer al menos una parte de la primera pluralidad de partículas para proporcionar el artículo.

5 (Bb). El método según el punto (Ba), en el que la diferencia entre la T_g y la T_x es al menos 25K.

(Bc). El método según el punto (Bb), en el que el vidrio tiene una T_1 y en el que la razón de T_g a T_1 es al menos 0,5.

10 (Bd). El método según el punto (Bc), en el que el vidrio comprende menos que 40 por ciento en peso de SiO_2 , B_2O_3 y P_2O_5 colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.

15 (Be). El método según el punto (Bc), en el que el vidrio es un vidrio de $\text{REO-Al}_2\text{O}_3$.

20 (Bf). El método según el punto (Be), en el que el vidrio comprende al menos 80 por ciento en peso de Al_2O_3 y REO colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.

25 (Bg). El método según el punto (Bc), en el que el vidrio es un vidrio de $\text{REO-Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$.

30 (Bh). El método según el punto (Bg), en el que el vidrio comprende al menos 80 por ciento en peso de Al_2O_3 , REO y ZrO_2 colectivamente, con respecto al peso total del vidrio.

35 (Bi). El método según el punto (Bc), en el que el artículo comprende vidrio y en el que el método comprende adicionalmente un tratamiento térmico del vidrio para proporcionar una vitrocerámica.

40 (Bj). Un artículo fabricado según el método del punto (Bi).

45 (Bk). El método según el punto (Bc), en el que la diferencia entre la T_g y la T_x es al menos 35K.

50 (Bl). Un artículo fabricado según el método del punto (Bc).

55 Las ventajas y formas de realización de esta invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, si bien los materiales particulares y las cantidades de los mismos indicadas en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no se deben entender de modo que limiten indebidamente esta invención. Todas las concentraciones en partes y porcentajes son en peso, a no ser que se indique de otra manera. A no ser que se establezca de otra manera, todos los ejemplos contuvieron cantidades no significativas de SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , As_2O_3 y V_2O_5 .

Ejemplos

Ejemplo 1

60 Se introdujeron en un frasco de polietileno 27,5 gramos de partículas de alúmina (obtenidas de la firma Condea Vista, Tucson, AZ, con el nombre comercial “APA-0.5”), 22,5 gramos de partículas de óxido de calcio (obtenidas de la firma Alfa Aesar, Ward Hill, MA) y 90 gramos de alcohol isopropílico. Se añadieron al frasco aproximadamente 200 gramos de zirconia de moliuración media (obtenida de la firma Tosoh Ceramics, Division of Bound Brook, NJ, con el nombre comercial “YTZ”) y la mezcla se molvió a 120 revoluciones por minuto (rpm) durante 24 horas. Después de la moliuración, se separó la molienda media y se vertió la pasta fluida en una cápsula de vidrio (“PYREX”), donde se secó usando un soplete. La mezcla seca se pulverizó en un mortero con mano y se tamizó a través de un tamiz de 70-mesh (tamaño de abertura de 212 micrómetros).

65 Despues de pulverizar y tamizar, algunas de las partículas se alimentaron en un soplete de llama hidrógeno/oxígeno. El soplete usado para fundir las partículas, generando, por tanto, cuentas de vidrio fundido, fue un quemador de mesa Bethlehem PM2D modelo B, obtenido de la firma Bethlehem Apparatus Co., Hellertown, PA, que libera hidrógeno y oxígeno a las siguientes velocidades. Para el anillo interno, la velocidad del flujo de hidrógeno fue 8 litros estándar por minuto (SLPM) y la velocidad del flujo de oxígeno fue 3 SLPM. Para el anillo externo, la velocidad del flujo de hidrógeno fue 23 SLPM y la velocidad del flujo de oxígeno fue 9,8 SLPM. Las partículas secas y con el tamaño adecuado se alimentaron directamente en la llama del soplete, donde fueron fundidas, y se transportaron a una superficie inclinada de acero inoxidable (de aproximadamente 51 centímetros (cm) (20 pulgadas) de ancho con un ángulo de inclinación de 45 grados) por encima de la cual corría agua fría (aproximadamente 8 litros/minuto) para formar las cuentas.

Ejemplos 2-9

60 Las cuentas de vidrio de los Ejemplos 2-9 se prepararon como se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto que los materiales de partida y las cantidades de los materiales de partida usadas están especificados en la Tabla 1, que se da a continuación, y que la moliuración de los materiales de partida se llevó a cabo en 90 mL (mililitros) de alcohol isopropílico con 200 gramos de zirconia media (obtenida de la firma Tosoh Ceramics, Division of Bound Brook, NJ, con el nombre comercial “YTZ”) a 120 rpm durante 24 horas. Las fuentes usadas de los materiales de partida se encuentran listadas más adelante, en la Tabla 2.

ES 2 295 396 T3

TABLA 1

Ejemplo	Porcentaje en peso de los componentes	Cantidades por lote, g
2	CaO: 36 Al ₂ O ₃ : 44 ZrO ₂ : 20	CaO: 18 Al ₂ O ₃ : 22 ZrO ₂ : 10
3	La ₂ O ₃ : 45 TiO ₂ : 55	La ₂ O ₃ : 22,5 TiO ₂ : 27,5
4	La ₂ O ₃ : 36 TiO ₂ : 44 ZrO ₂ : 20	La ₂ O ₃ : 18 TiO ₂ : 22 ZrO ₂ : 10
5	BaO: 47,5 TiO ₂ : 52,5	BaO: 23,75 TiO ₂ : 26,25
6	La ₂ O ₃ : 48 Al ₂ O ₃ : 52	La ₂ O ₃ : 24 Al ₂ O ₃ : 26
7	La ₂ O ₃ : 40,9 Al ₂ O ₃ : 40,98 ZrO ₂ : 18,12	La ₂ O ₃ : 20,45 Al ₂ O ₃ : 20,49 ZrO ₂ : 9,06
8	La ₂ O ₃ : 43 Al ₂ O ₃ : 32 ZrO ₂ : 12 SiO ₂ : 13	La ₂ O ₃ : 21,5 Al ₂ O ₃ : 16 ZrO ₂ : 6 SiO ₂ : 6,5
9	SrO: 22,95 Al ₂ O ₃ : 62,05 ZrO ₂ : 15	SrO: 11,47 Al ₂ O ₃ : 31,25 ZrO ₂ : 7,5

TABLA 2

Material de Partida	Fuente
Alúmina (Al ₂ O ₃) en partículas	Obtenido de la firma Condea Vista, Tucson, AZ, con el nombre comercial "APA-0.5"
Óxido de calcio (CaO) en partículas	Obtenido de la firma Alfa Aesar, Ward Hill, MA
Óxido de lantano (La ₂ O ₃) en partículas	Obtenido de la firma Molycorp Inc., Mountain Pass, CA
Silice (SiO ₂) en partículas	Obtenido de la firma Alfa Aesar
Óxido de bario (BaO) en partículas	Obtenido de la firma Aldrich Chemical Co.
Dióxido de titanio (TiO ₂) en partículas	Obtenido de la firma Kemira Inc., Savannah, GA
Óxido de estroncio (SrO) en partículas	Obtenido de la firma Alfa Aesar
Óxido de zirconio estabilizado con ytria (Y-PSZ) en partículas	Obtenido de la firma Zirconia Sales, Inc. de Marietta, GA, con el nombre comercial "HSY-3"

ES 2 295 396 T3

Se midieron varias propiedades/características de algunos materiales de los Ejemplos 1-9 de la manera siguiente. La difracción de rayos-x por el método de polvo (llevada a cabo en un difractómetro de rayos-x (obtenido de la firma PHILLIPS, Mahwah, NJ, con el nombre comercial "PHILLIPS XRG 3100") con radiación cobre K α 1 de 1,54050 Ángstrom) se usó para medir cualitativamente las fases presentes en los materiales de los ejemplos. La presencia 5 de un pico ancho de intensidad difusa se consideró como una indicación de la naturaleza amorfía de un material. La existencia en el mismo difractograma de un pico ancho y de picos bien definidos se consideró como una indicación de la existencia de materia cristalina dentro de una matriz amorfía. Las fases detectadas en varios ejemplos se recogen en la Tabla 3, que se da a continuación.

10

TABLA 3

Ejemplo	Fases detectadas vía difracción de rayos x	Color	T _g , °C	T _x , °C	Temp. de compresión en caliente, °C
1	Amorfa*	Claro	850	987	985
2	Amorfa*	Claro	851	977	975
3	Amorfa*	Claro	799	875	880
4	Amorfa*	Claro	821	876	880
5	Amorfa*	Claro	724	760	815
6	Amorfa*	Claro	855	920	970
7	Amorfa*	Claro	839	932	965
8	Amorfa*	Claro	836	1002	970
9	Amorfa*	Claro	875	934	975

* vidrio, ya que el ejemplo tiene una T_g

Para efectuar el análisis térmico diferencial (DTA), se tamizó el material para retener las cuentas de vidrio incluidas 35 dentro del intervalo de tamaño 90-125 micrómetros. Los DTA se llevaron a cabo en un equipo obtenido de la firma Netzsch Instruments, Selb, Germany, con el nombre comercial "NETZSCH STA 409 DTA/TGX". La cantidad de cada muestra tamizada fue de 400 miligramos y se colocó en un porta-muestras de Al₂O₃ de 100 microlitros. Cada muestra se calentó en atmósfera estática de aire a una velocidad de 10°C/minuto, desde la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) a una temperatura de 1200°C.

40

Con respecto a la Fig. 1, la línea 345 corresponde al gráfico de los datos DTA del material del Ejemplo 1. Con respecto a la línea 345 de la Fig. 1, el material presentó un evento endotérmico a una temperatura de aproximadamente 799°C, como se pone de manifiesto por la curva descendente de la línea 345. Se cree que este evento fue debido a la transición vítrea (T_g) del material. A aproximadamente 875°C, se observó un evento exotérmico, puesto de manifiesto 45 por el pico agudo de la línea 345. Se cree que este evento fue debido a la cristalización (T_x) del material. Estos valores de T_g y T_x para otros ejemplos se recogen en la Tabla 3, anteriormente presentada.

Las Figs 2-6 corresponden a los gráficos de los datos DTA para los Ejemplos 2, 5, 6, 7 y 9, respectivamente.

50

Para los Ejemplos 1-9, se colocaron aproximadamente 25 gramos de cuentas de vidrio en un troquel de grafito y se comprimió en caliente mediante el uso de un aparato de compresión uniaxial (obtenido de la firma Thermal Technology Inc., Brea, CA, con el nombre comercial "HP-50"). La compresión en caliente se llevó a cabo en atmósfera de argón a 13,8 megapascales (MPa) (2000 libras por pulgada cuadrada (2 ksi)) de presión. Las temperaturas de compresión en caliente a las que tuvo lugar un flujo apreciable de vidrio, indicado por el desplazamiento de la unidad 55 de control del equipo de compresión en caliente anteriormente descrito, se recogen, para los ejemplos 1-9, en la Tabla 3, anteriormente presentada.

60

65

ES 2 295 396 T3

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un artículo de vidrio que comprende:

5 proporcionar un sustrato que incluye una superficie externa;

10 proporcionar al menos un primer vidrio, de manera que el primer vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en el que el primer vidrio tiene una T_g y una temperatura de inicio de cristalización T_x , y en el que la diferencia entre la T_g y la temperatura de inicio de cristalización T_x del primer vidrio es al menos 5K, conteniendo el vidrio menos que 20% en peso de SiO_2 , menos que 20% en peso de B_2O_3 y menos que 40% en peso de P_2O_5 ;

15 calentar el primer vidrio por encima de la T_g a una temperatura tal que al menos una parte del vidrio moja al menos una parte de la superficie externa del sustrato cuando está en contacto con el mismo, y

20 enfriar el vidrio para proporcionar un artículo que comprende una cerámica que comprende el vidrio unido a al menos una parte de la superficie externa del sustrato.

2. El método según la reivindicación 1, en el que la diferencia entre la T_g y la temperatura de inicio de cristalización T_x es al menos 25K.

25 3. El método según la reivindicación 1, en el que una primera pluralidad de partículas comprenden el vidrio.

25 4. El método según la reivindicación 3, en el que la diferencia entre la T_g y la temperatura de inicio de cristalización T_x es al menos 25K.

3. Un método de fabricación de un artículo que comprende:

30 proporcionar al menos un primer vidrio y un segundo vidrio, de manera que el primer vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en el que el primer vidrio tiene una T_{g1} y una temperatura de inicio de cristalización T_{x1} , y en el que la diferencia entre la T_{g1} y la temperatura de inicio de cristalización T_{x1} es al menos 5K, conteniendo el vidrio menos que 20% en peso de SiO_2 , menos que 20% en peso de B_2O_3 y menos que 40% en peso de P_2O_5 ;

35 calentar el primero y el segundo vidrios por encima de al menos T_{g1} , coalesciendo al menos el primer vidrio con el segundo vidrio para proporcionar el artículo.

40 6. El método según la reivindicación 5, en el que la diferencia entre la T_{g1} y la temperatura de inicio de cristalización T_{x1} es al menos 25K.

45 7. El método según la reivindicación 5, en el que el segundo vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en el que el segundo vidrio tiene una T_{g2} y una temperatura de inicio de cristalización T_{x2} , y en el que la diferencia entre la T_{g2} y la temperatura de inicio de cristalización T_{x2} es al menos 5K, conteniendo el segundo vidrio menos que 20% en peso de SiO_2 , menos que 20% en peso de B_2O_3 y menos que 40% en peso de P_2O_5 .

45 8. El método según la reivindicación 7, en el que la diferencia entre cada T_{g1} y la temperatura de inicio de cristalización T_{x1} y entre cada T_{g2} y la temperatura de inicio de cristalización T_{x2} es al menos 25K.

5. Un método de fabricación de un artículo que comprende:

50 proporcionar al menos una primera pluralidad de partículas que comprenden vidrio, en la que el vidrio comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes, en la que el vidrio tiene una T_g y una temperatura de inicio de cristalización T_x y en la que la diferencia entre la T_g y la temperatura de inicio de cristalización T_x del vidrio es al menos 5K, conteniendo el vidrio menos que 20% en peso de SiO_2 , menos que 20% en peso de B_2O_3 y menos que 40% en peso de P_2O_5 ;

55 calentar el vidrio por encima de la T_g y coalescer al menos una parte de la primera pluralidad de partículas para proporcionar el artículo.

60 10. El método según la reivindicación 9, en el que la diferencia entre la T_g y la temperatura de inicio de cristalización T_x es al menos 25K.

65 11. El método de la reivindicación 1, 5 ó 9, en el que el calentamiento se efectúa a al menos una temperatura que se encuentra en el intervalo de aproximadamente 725°C a aproximadamente 1100°C.

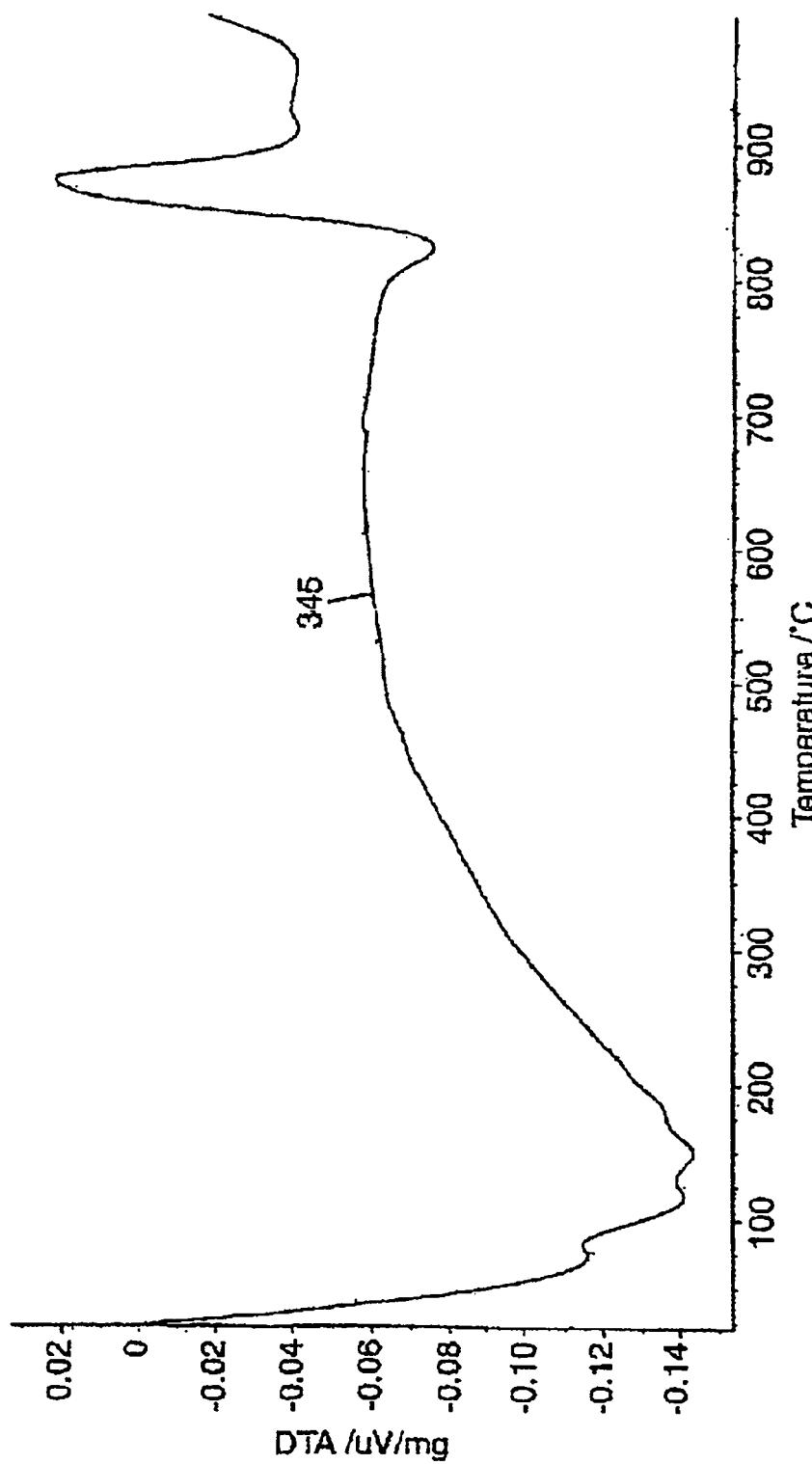


FIG. 1

ES 2 295 396 T3

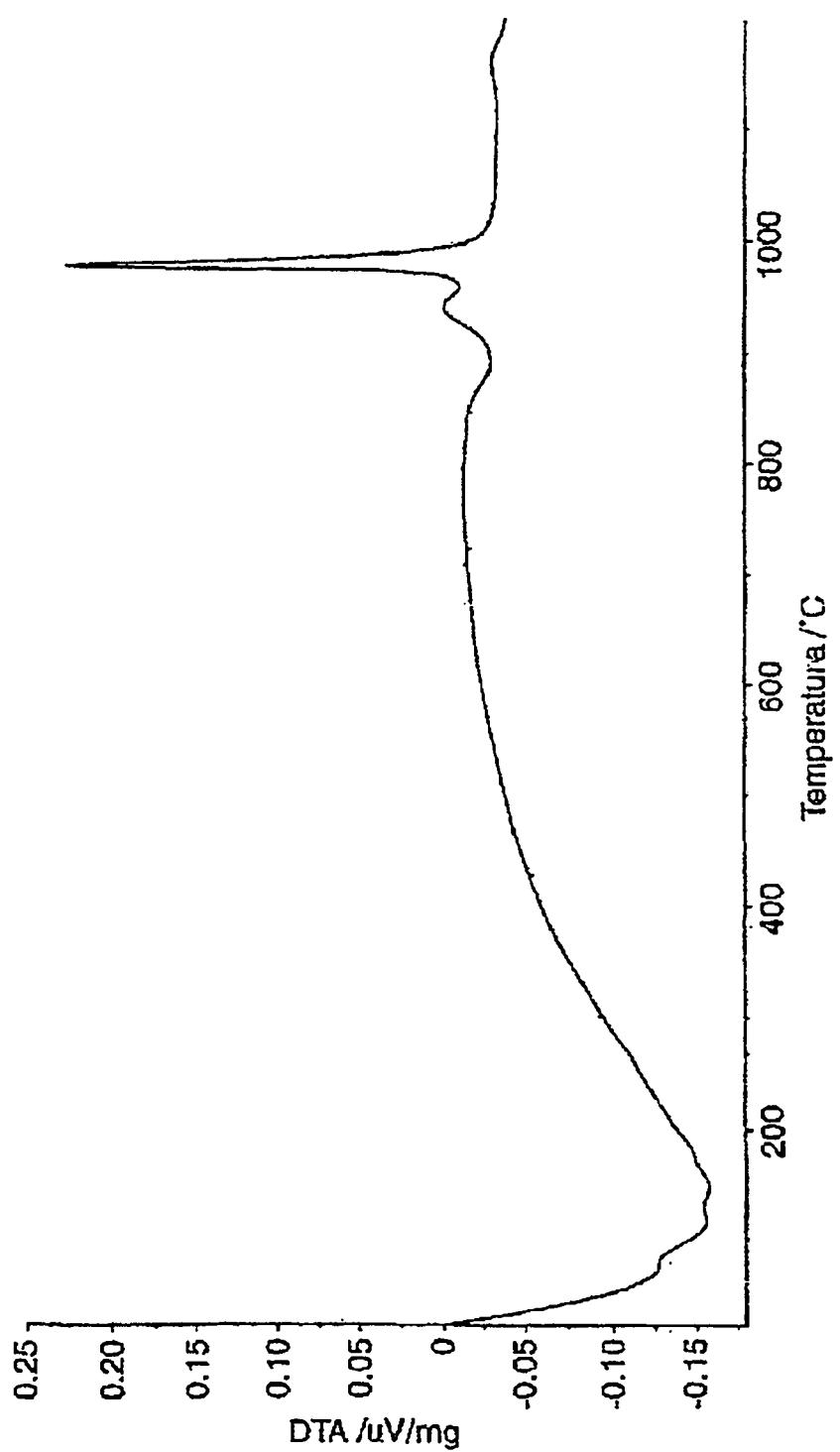


FIG. 2

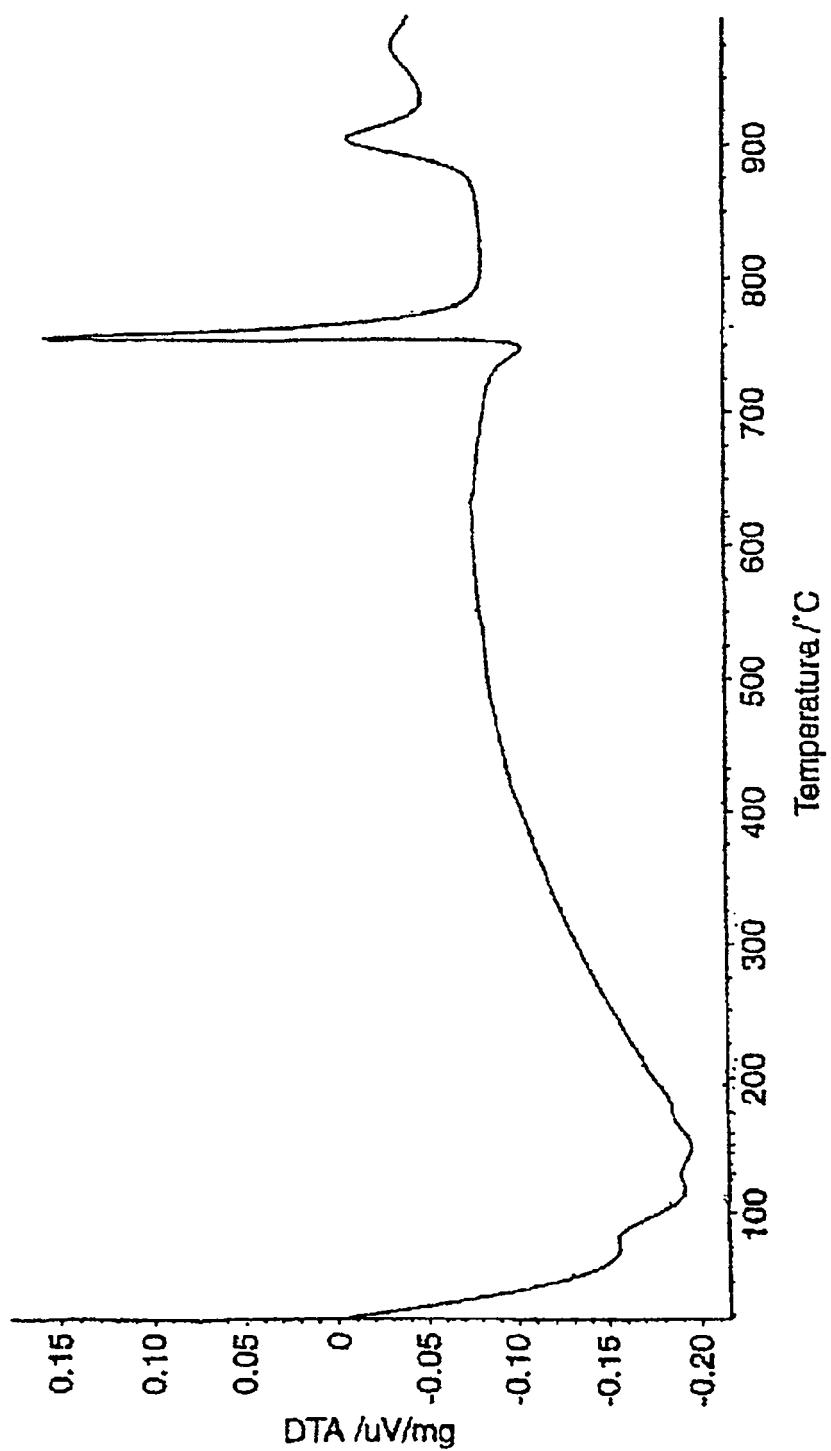


FIG. 3

ES 2 295 396 T3

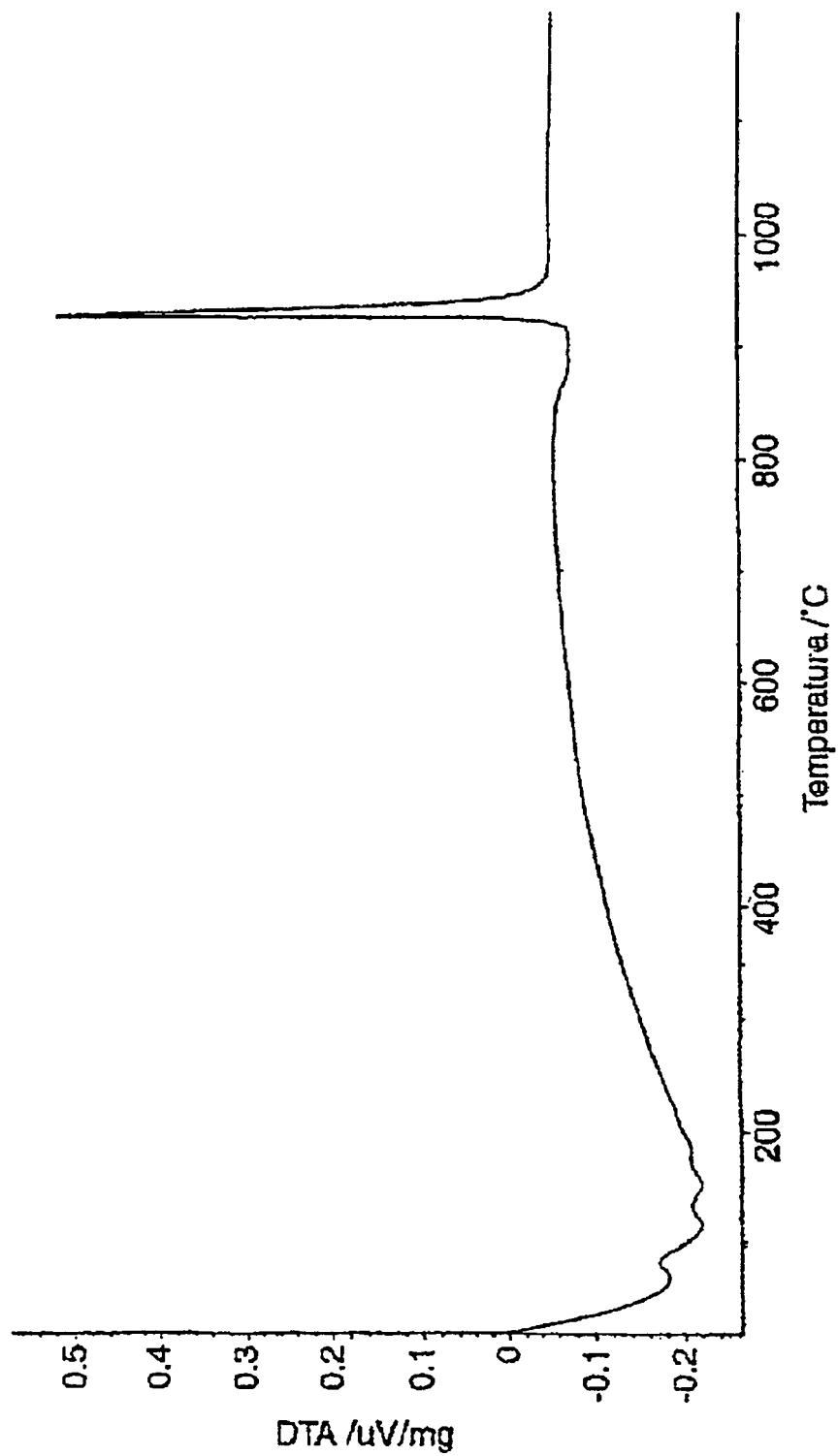
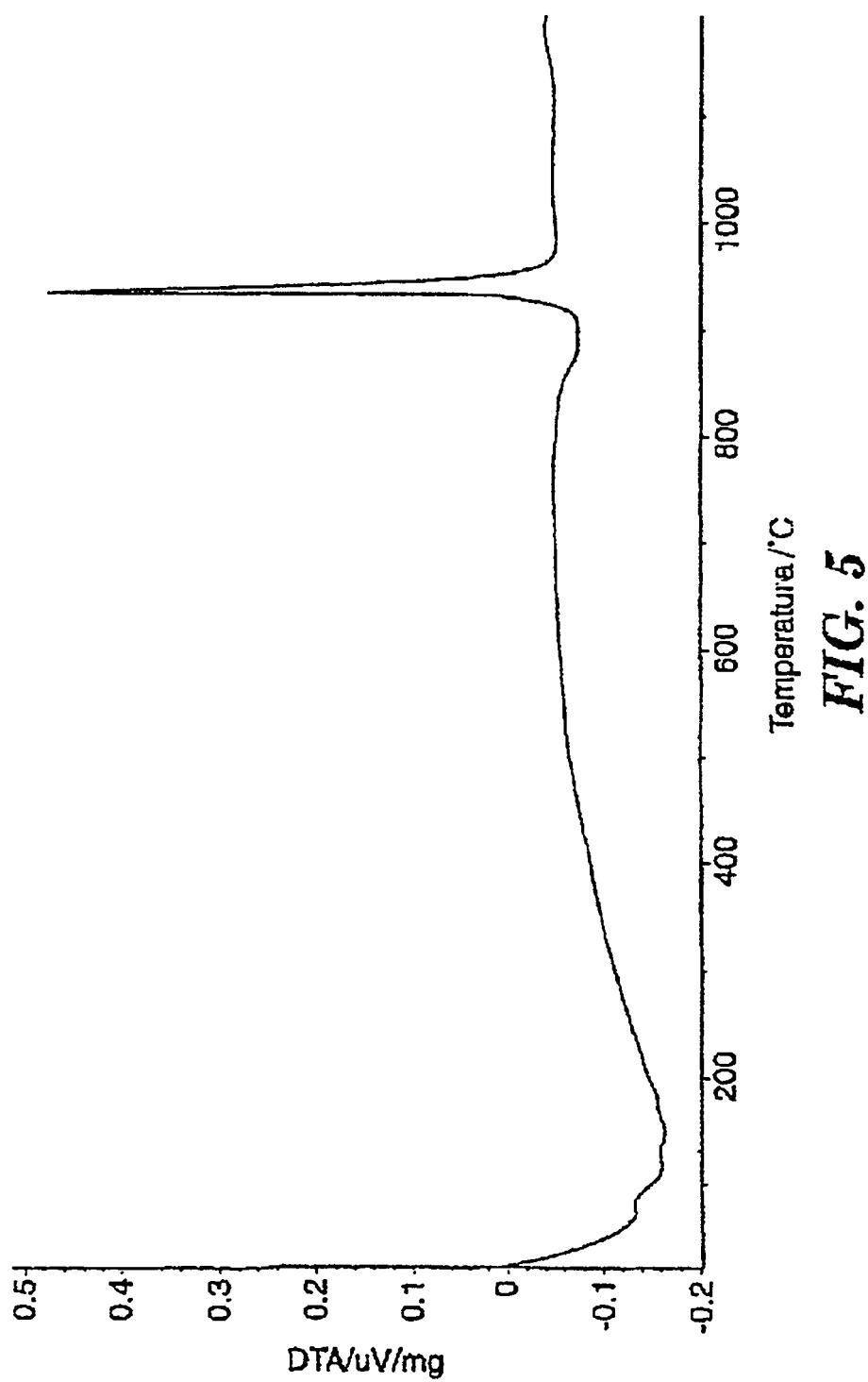


FIG. 4

ES 2 295 396 T3



ES 2 295 396 T3

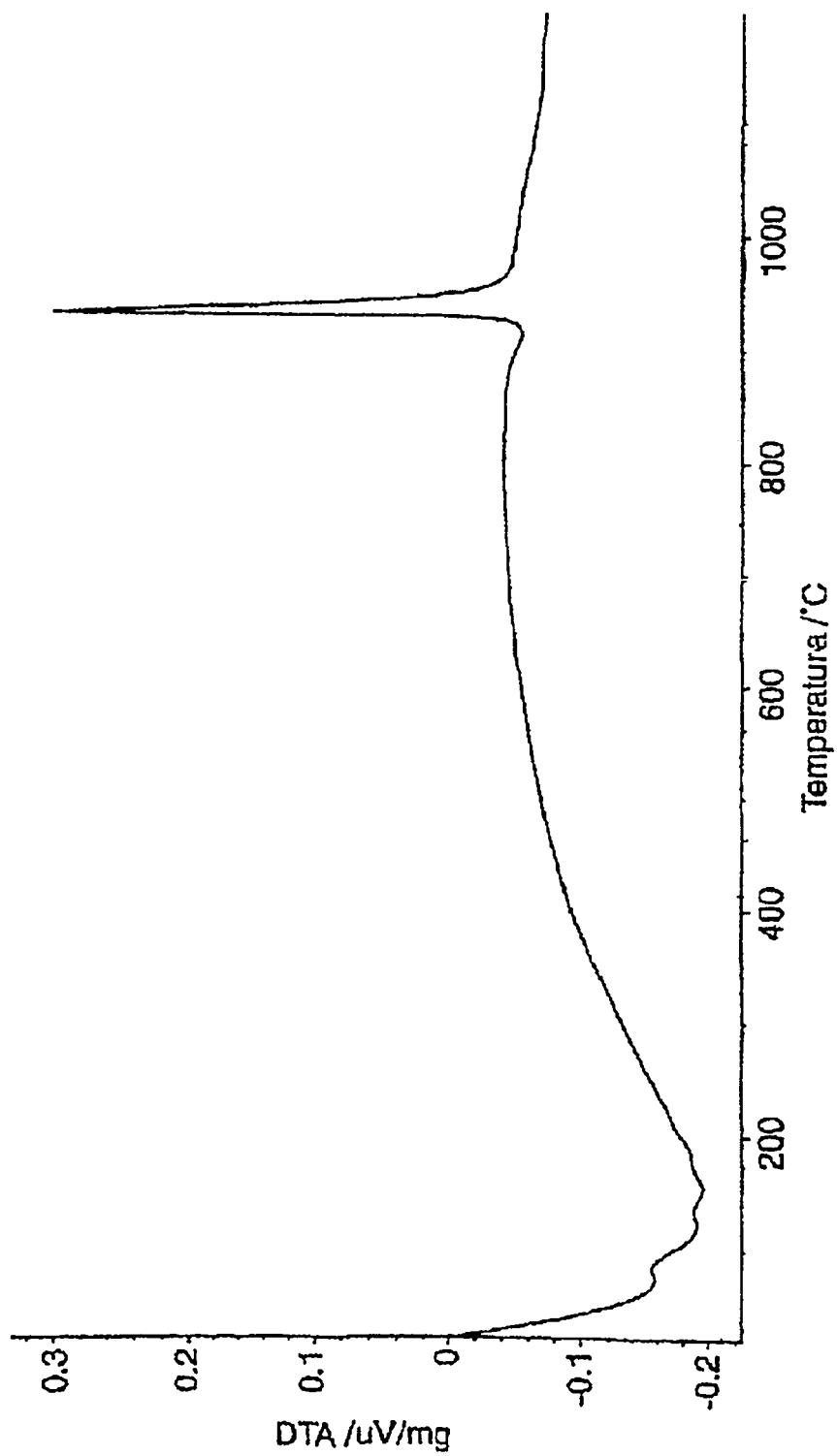


FIG. 6