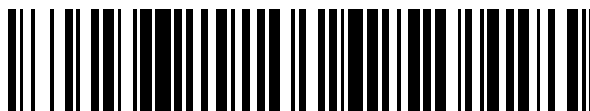


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 324**

51 Int. Cl.:

B24D 3/16 (2006.01)
B24D 3/34 (2006.01)
B24D 18/00 (2006.01)
C04B 35/117 (2006.01)
C04B 35/119 (2006.01)
C09K 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2007 E 07865537 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2094443**

54 Título: **Abrasivos de alfa alúmina submicrométrica aglutinados a alta temperatura**

30 Prioridad:

19.12.2006 US 870740 P

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

31.03.2014

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC.
(100.0%)
ONE NEW BOND STREET
WORCESTER, MA 01615-0138, US**

72 Inventor/es:

**BAUER, RALPH y
SKOWRON, MARGARET L.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 452 324 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

Abrasivos de alfa alúmina submicrométrica aglutinados a alta temperatura

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a un abrasivo aglutinado a alta temperatura y a un procedimiento para la preparación del mismo, de acuerdo con el preámbulo de las reivindicaciones 1 y 14, respectivamente. Un ejemplo de dicho abrasivo y procedimiento se describen por el documento US 2004/0148869A.

TÉCNICA ANTECEDENTE

10 Los materiales y componentes abrasivos de alto rendimiento se han usado desde hace tiempo en diversas aplicaciones de mecanizado industrial, incluyendo el pulido/rectificado, en las que se ejecuta la eliminación de material grueso, para ejecutar un pulido fino, en el que se abordan las irregularidades superficiales de tamaño de unos micrómetros a submicrométricas. Materiales típicos que son sometidos a tales operaciones de mecanizado incluyen diversos materiales cerámicos, vidrio-cerámicos, metales y aleaciones metálicas. Los abrasivos pueden adoptar una cualquiera de diversas formas, tales como abrasivos libres como en una suspensión de abrasivo en la que para la mecanización se usan partículas abrasivas sueltas en suspensión. De forma alternativa, los abrasivos pueden adoptar la forma de un abrasivo fijado, tal como un abrasivo revestido o un abrasivo aglutinado. Los abrasivos aglutinados se clasifican en general como componentes abrasivos que tienen un sustrato subyacente, sobre el cual los gránulos o granos están adheridos al mismo a través de una serie de capas de adhesivo intermedias y superiores. De forma típica, los abrasivos aglutinados no tienen un sustrato subyacente y están formados por una estructura integral de gránulos de abrasivo que están aglutinados entre sí por medio del material de matriz aglutinante.

15 Los abrasivos aglutinados de la técnica anterior aprovechan materiales aglutinantes vítreos, tales como matrices aglutinantes de vidrio a base de sílice. De forma alternativa, abrasivos aglutinados especiales para determinadas aplicaciones incorporan gránulos superabrasivos, tales como carburo de boro cúbico y diamante, pueden estar aglutinados integralmente mediante el uso de una matriz aglutinante de aleación metálica.

25 Aunque en los últimos años se han continuado desarrollando los abrasivos aglutinados, se ha puesto especial atención en abrasivos aglutinados a alta temperatura que utilizan una matriz aglutinante formada de un material vítreo. Un ejemplo de un componente abrasivo aglutinado a alta temperatura se describe en la patente estadounidense 5.282.875. Aunque los componentes abrasivos aglutinados a alta temperatura han mejorado su rendimiento y durabilidad, continúa existiendo una necesidad en la técnica de otros componentes mejorados.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

30 De acuerdo con un aspecto, se proporciona un abrasivo aglutinado a alta temperatura que incluye gránulos abrasivos de alúmina y una matriz aglutinante vítrea en la que los gránulos abrasivos están distribuidos. La matriz aglutinante vítrea tiene propiedades de alta temperatura, incluyendo una temperatura de curado no menor de aproximadamente 1000°C. Los gránulos abrasivos de alúmina comprenden α -alúmina policristalina que tiene una microestructura cristalina fina caracterizada por un tamaño medio de dominio de la α -alúmina no mayor de 500 nm. Los gránulos abrasivos de alúmina comprenden un agente de fijación, comprendiendo el agente de fijación una fase dispersada en la fase de α -alúmina policristalina.

35 Además, se proporciona un procedimiento para formar un abrasivo aglutinado a alta temperatura. El procedimiento requiere la formación de gránulos abrasivos de α -alúmina de microestructura cristalina mediante el tratamiento térmico de un precursor de α -alúmina que contiene un agente de fijación a una temperatura no inferior a 1350°C. Se forma entonces un cuerpo conformado que contiene los gránulos de α -alúmina y un material de matriz aglutinante vítrea. Además, el tratamiento térmico del cuerpo conformado se lleva a cabo a una temperatura de curado no inferior a 1000°C y por encima de la temperatura de fusión del material de matriz aglutinante vítrea. Los gránulos abrasivos de alúmina tienen un tamaño medio de dominio cristalino no mayor de aproximadamente 300 nm después del tratamiento térmico.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES

De acuerdo con una realización, el abrasivo aglutinado a alta temperatura incluye gránulos abrasivos de alúmina que tienen una microestructura particularmente fina y una matriz aglutinante vítrea en la cual los gránulos abrasivos de alúmina están distribuidos.

50 Volviendo primero a una descripción de los gránulos abrasivos de alúmina, de forma típica, los gránulos abrasivos de alúmina están formados fundamentalmente de α -alúmina policristalina. La α -alúmina policristalina forma, en general, la fase mayoritaria de los gránulos, es decir, al menos el 50% en peso. Sin embargo, por lo general, los gránulos abrasivos de alúmina son al menos un 60 % en peso, frecuentemente al menos un 80 % en peso, y en ciertas realizaciones, al menos un 90 % en peso α -alúmina policristalina. La α -alúmina policristalina tiene una microestructura cristalina fina que puede estar caracterizada por un tamaño medio de dominio de α -alúmina no

superior a 500 nm. Los dominios cristalinos son regiones cristalinas discretas, identificables de la microestructura que están formadas por una agregación de monocristales, o pueden estar formadas por un monocristal. Sin embargo, de acuerdo con determinadas realizaciones, los dominios cristalinos son monocristales y fácilmente son observados por medio de análisis de microscopía electrónica de barrido. El tamaño del dominio cristalino puede ser incluso más fino, tal como no superior a 400 nm, o no superior a 300 nm. Con el tamaño de dominio cristalino incluso más fino, de forma típica, los dominios son monocristales, como se ha indicado antes. Tales dominios finos pueden ser particularmente pequeños, tal como no superiores a 200 nm, no superiores a 190 nm, o incluso no superiores a 180 nm. Cabe resaltar que el tamaño de dominio cristalino fino está presente en el componente abrasivo aglutinado a alta temperatura, después del procesado. Esto es particularmente resaltable, puesto que a veces el proceso de formación del abrasivo aglutinado a alta temperatura implica el tratamiento a alta temperatura a la cual cura la matriz aglutinante vítrea. Dicho tratamiento a alta temperatura tiene tendencia a provocar el crecimiento del dominio, lo cual es particularmente no deseable. A continuación se proporcionan detalles adicionales.

Como se ha indicado antes, los gránulos abrasivos de alúmina incluyen además un agente de fijación. Un agente de fijación es un material que es ajeno a la microestructura de α -alúmina de los gránulos, y puede ser identificado por una segunda fase dispersada en la fase de matriz de α -alúmina policristalina. El agente de fijación, en general, es eficaz para "fijar" los dominios, evitando de este modo el crecimiento exagerado del dominio durante el sinterizado y/o procesado a alta temperatura de los gránulos para formar el componente abrasivo aglutinado. Ejemplos de agente de fijación incluyen óxidos, carburos, nitruros y boruros, así como productos de reacción de los mismos con la matriz de α -alúmina policristalina. De acuerdo con realizaciones particulares, el agente de fijación comprende un óxido de al menos uno de silicio, boro, titanio, circonio y un elemento de las tierras raras, y productos de reacción de los mismos, con la matriz de α -alúmina policristalina. Un agente de fijación particular es óxido de circonio, en general en la forma de ZrO_2 (circonia). El óxido de circonio es un material particularmente adecuado y, en general, es inerte en la matriz de α -alúmina policristalina, de modo que sufre una reacción limitada con la alúmina, reteniendo de este modo una fase cristalina de óxido de circonio, de forma típica, circonia. El agente de fijación está presente por lo general en los gránulos abrasivos de alúmina en una cantidad no inferior a aproximadamente 0,1 % en peso, tal como una cantidad no inferior a aproximadamente 0,5 % en peso, o no inferior a aproximadamente 1,0 % en peso. El límite inferior del agente de fijación se elige para que sea una cantidad que sea eficaz para prevenir el crecimiento exagerado del dominio.

De acuerdo con una realización, el agente de fijación está presente en los gránulos abrasivos en una cantidad no superior a 40 % en peso, tal como una cantidad no superior a 30 % en peso, no superior a 20 % en peso o incluso no superior a 10 % en peso. En el abrasivo aglutinado a alta temperatura, el agente de fijación generalmente está identificado por tener un tamaño de partículas no superior a 5 micrómetros, tal como no superior a 1 micrómetro. Se ha encontrado que son útiles tamaños de partículas finas asociados con el agente de fijación, tal como no superiores a 500 nm, o no superiores a 300 nm, o no superiores a 200 nm. Como se describe con más detalle más adelante, en el contexto de formar componentes abrasivos aglutinados a alta temperatura, el agente de fijación puede introducirse en los gránulos abrasivos de alúmina en forma sólida, tal como en forma submicrométrica, en particular, en forma coloidal. De forma alternativa, el agente de fijación se pueden introducir en los gránulos abrasivos de alúmina o precursor de los mismos, tal que tras el tratamiento térmico a alta temperatura el precursor del agente de fijación se convierte en una fase cristalina deseada tal como el óxido, carburo, nitruro o boruro deseados.

El procesado para formar el abrasivo aglutinado a alta temperatura de acuerdo con las realizaciones de la presente invención comienza en general con la formación de los gránulos abrasivos de alúmina. De acuerdo con una realización particular, los gránulos abrasivos de alúmina se forman mediante un proceso de iniciación, en el que se combina un material iniciador con un precursor de α -alúmina, seguido por el tratamiento térmico para convertir el precursor de α -alúmina en la fase de α -alúmina deseada. Los iniciadores pueden formarse de acuerdo con el documento US 4.623.364, en el que se calcina precursor secado de alúmina en gel para formar α -alúmina. La α -alúmina calcinada se puede procesar seguidamente tal como por molienda para proporcionar un material iniciador de alta área de la superficie apropiado. De forma típica, el área de la superficie se cuantifica por la el área de la superficie específica (ASE), no inferior a 10 m²/g, de forma típica, no inferior a 20 m²/g, tal como no inferior a 30 m²/g, o no inferior a 40 m²/g. Realizaciones particulares tienen un área de la superficie no inferior a 50 m²/g. En general, el área de la superficie es limitada, tal como no superior a 300 m²/g, tal como no superior a 250 m²/g.

El material iniciador se combina a continuación con el precursor de α -alúmina, que puede adoptar una cualquiera de las diversas formas de materiales de aluminio que esté en una forma apropiada para la conversión en α -alúmina. Tales materiales precursores incluyen, por ejemplo, alúminas hidratadas, incluyendo trihidrato de alúmina (ATN) y bohemita. Tal como se usa en el presente documento, bohemita denota hidratos de alúmina que incluyen bohemita mineral, que, de forma típica, es $Al_2O_3 \cdot H_2O$ y que tiene un contenido en agua del orden de 15%, así como pseudoboemita, que tiene un contenido en agua mayor de 15%, tal como de un 20% a un 38%. Como tal, el término bohemita se usará para denotar hidratos de alúmina que tienen un contenido en agua de un 15 a un 38%, tal como un contenido en agua de un 15 a un 30% en peso. Se aprecia que la bohemita, incluyendo la pseudoboemita, tiene una estructura cristalina particular e identificable y, por consiguiente, un patrón de difracción de rayos X único, y como tal, puede distinguirse de otros materiales de aluminio, incluyendo otras alúminas hidratadas.

De forma típica, el precursor de α -alúmina, tal como bohemita, se combina con el material con iniciador tal que los iniciadores estén presentes en una cantidad no inferior a 0,2% en peso con respecto al contenido en sólidos totales

de iniciadores y precursor de α -alúmina. De forma típica, los iniciadores están presentes en una cantidad inferior a 30 % en peso, o, de forma típica, en una cantidad no superior a 20 % en peso.

5 Los iniciadores y el precursor de α -alúmina se combinan por lo general en forma de suspensión, que seguidamente gelifica, tal como mediante la adición de un ácido o base apropiados, tal como ácido nítrico. Después de la gelificación, normalmente el gel se seca, se tritura y el material secado se hace pasar a través de tamices de clasificación. La fracción sólida clasificada se puede someter a continuación a un proceso de sinterizado que tiene un tiempo de remojado limitado. De forma típica, el sinterizado se lleva a cabo durante un período de tiempo que no supera los 30 minutos, tal como no superior a 20 minutos, no superior a 15 minutos. De acuerdo con realizaciones particulares, el período de sinterizado es particularmente corto, tal como no superior a 10 minutos.

10 De acuerdo con un desarrollo particular, se añade un agente de fijación o precursor de agente de fijación a la suspensión que contiene los iniciadores y el precursor de α -alúmina. De forma típica, el agente de fijación o precursor de agente de fijación está presente en una cantidad no superior a 40 % en peso basada en el contenido en sólidos combinados del precursor de α -alúmina, iniciadores y agente de fijación o precursor de agente de fijación (calculada tomando como base el contenido en sólidos del agente de fijación en los gránulos finales de α -alúmina).

15 En general, el agente de fijación está presente en una cantidad no inferior a 0,1 % en peso, tal como no inferior a aproximadamente 0,5 % en peso, o incluso no inferior a aproximadamente 1 % en peso, basada en el contenido en sólidos total como se ha indicado antes.

Adicionalmente, de acuerdo con un desarrollo particular, el sinterizado se lleva a cabo a una temperatura por encima de la temperatura que es necesaria para efectuar la conversión del precursor de α -alúmina en α -alúmina. En cierto sentido, determinadas realizaciones requieren un "sobresinterizado" del material precursor de α -alúmina. Temperaturas particularmente adecuadas son por lo general no inferiores a 1350°C, tal como no inferiores a 1375°C, no inferiores a 1385°C, no inferiores a 1395°C o no inferiores a 1400°C. En este sentido, se aprecia que aunque en la técnica se han formado materiales de α -alúmina con iniciadores con microestructura fina, de forma típica tales materiales se procesan a menores temperaturas, con frecuencia inferiores a 1350°C, tal como del orden de 1300°C.

25 A continuación se proporcionan otras observaciones sobre el efecto combinado de la utilización de un agente de fijación y el sobresinterizado.

Después del sinterizado, los gránulos abrasivos opcionalmente clasificados, se combinan con un material aglutinante vítreo, se conforman en un contorno geométrico adecuado (por ejemplo, una muela abrasiva), siendo dichos contornos y formas bien apreciados en el contexto de la técnica de abrasivos aglutinados. El procesado para completar el componente abrasivo aglutinado implica de forma típica el tratamiento térmico a una temperatura de curado. Tal como se usa en el presente documento, temperatura de curado denota un parámetro del material asociado con el material de matriz aglutinante vítreo, y por lo general será superior a la temperatura de fusión y, en particular, a la temperatura de transición vítrea T_g del material aglutinante. La temperatura de curado es la temperatura mínima a la cual el material de matriz aglutinante no solo se reblandece y se vuelve fluido, sino que también se hace fluido en un grado que garantiza la humectación completa y el aglutinamiento con los gránulos abrasivos. De forma típica, la temperatura de curado de acuerdo con las realizaciones del presente documento no es inferior a 1000°C, indicando por lo general la formación de un abrasivo aglutinado a alta temperatura.

30

35

Ejemplos particulares se prepararon de acuerdo con la siguiente descripción.

EJEMPLOS

40 EJEMPLO 1 (comparativo)

En un vaso de precipitados de Pyrex de 400 ml, se agitaron 30 gramos de polvo de oxihidróxido de aluminio (seudobohemita) con el nombre comercial de DISPERAL obtenido de Sasol Inc de Hamburgo, Alemania en 61 ml de agua desionizada (resistividad 2 mega-ohm cm).

45 Como materia prima iniciadora, se calcinó a 1100°C durante 5 minutos en un horno giratorio precursor secado de gel de alúmina con iniciador preparado en el documento U.S. 4.623.364 para convertir la alúmina en la forma α con un área de la superficie medida por el procedimiento BET de 15 a 28 m²/g. Se mezclaron 72 kg de esta materia prima de α -alúmina con 150 kg de agua desionizada y se alimentó a un molino de bolas fabricado por Netzsch Company (oficinas centrales Selb, Alemania). El modelo del dispositivo era LMZ-25. La molienda se llevó a cabo durante 24 horas circulando la suspensión de forma continua a través del molino. Como medio de molienda se emplearon aproximadamente 40 kg de abrasivo de alúmina fabricado por Saint-Gobain en un tamaño de gránulos de 46.

50 Después de la molienda, el área de la superficie fue de aproximadamente 75 m²/g.

A la suspensión de Disperal, se añadieron, con agitación, 1,43 gramos de la suspensión iniciadora preparada antes.

A esta mezcla se añadieron, con agitación, 7,5 gramos de solución al 20% en peso de HNO₃ mientras se continuaba agitando la mezcla resultante formó un gel.

55 El gel se secó durante una noche a 95°C y luego se trituro con un rulo de amasado de madera. La fracción de gránulos que pasa a través de un tamiz de malla 30 y que queda en un tamiz de malla 45 se retuvo.

Se colocaron entonces 5 gramos de los gránulos retenidos en una artesa con alúmina y se colocó en un horno de tubo precalentado (Lindberg Blue M serie STF 55433) para el sinterizado. El sinterizado se llevó a cabo durante un total de 5 minutos.

5 Se sinterizaron muestras a 3 temperaturas diferentes, 1300°C, 1350°C y 1400°C. Se midieron la dureza y las propiedades del tamaño del cristal.

10 Se prepararon componentes abrasivos aglutinados de los gránulos sinterizados que contenían matriz aglutinante vítrea mezclando 1,22 gramos de los gránulos sinterizados con 0,72 gramos de vidrio y en polvo y añadiendo 2 gotas de solución de poli(alcohol vinílico) (PVA) al 7,5% en peso. La composición del polvo de vidrio es, por lo general, a base de sílice, teniendo un componente mayoritario de sílice. El contenido típico en sílice no es inferior a 50% en peso, de forma típica no inferior a 60% en peso, tal como no inferior a 65% en peso. Otros componentes del polvo de vidrio incluyen óxidos tales como alúmina, óxido de sodio, óxido de magnesio, óxido de potasio, óxido de litio, óxido de boro, óxido de hierro, óxido de calcio, otros óxidos y combinaciones de los mismos. La composición particular del polvo de vidrio que forma la matriz aglutinante se elige para que tenga una temperatura de curado y una Tg deseablemente altas como se ha expuesto antes con detalle. La mezcla se colocó entonces en un molde de acero inoxidable de 1,25 cm y se comprimió a 68947,57 kPa. El disco resultante se colocó a continuación en un horno de mufla frío (tipo Lindberg 51524) y se calentó hasta 1250°C en 8 horas, manteniendo esta temperatura durante 4 horas y luego se enfrió en 8 horas. El disco resultante se preparó como una sección pulida y se midió la dureza y tamaño del cristal.

EJEMPLO 2

20 Este ejemplo ilustra el efecto de un agente de fijación de ZrO₂ para prevenir el crecimiento no deseado del cristal con el fin de proporcionar resistencia a la corrosión.

25 Se preparó un cuerpo cerámico de gránulos abrasivos como en el Ejemplo 1 salvo que se añadió ZrO₂ coloidal a niveles de 0,5% en peso con respecto al valor final de la alúmina, 1,0% con respecto al valor final de la alúmina y 2,0% con respecto al valor final de la alúmina. La fuente de ZrO₂ fue acetato de ZrO₂ coloidal de 20 nm NYACOL 20 en su forma estabilizada obtenida de Nyacol. Se prepararon muestras y se midieron como en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra el efecto de un agente de fijación de SiO₂ para prevenir el crecimiento no deseado del cristal con el fin de proporcionar resistencia a la corrosión.

30 Se preparó un cuerpo cerámico de gránulos abrasivos como en el Ejemplo 1 salvo que se añadió SiO₂ coloidal a niveles de 0,5% en peso con respecto al valor final de la alúmina, 1,0% con respecto al valor final de la alúmina y 2,0% con respecto al valor final de la alúmina. La fuente de SiO₂ fue SiO₂ coloidal NYACOL en su forma estabilizada con amoníaco obtenida de Nyacol Inc, Ashland, MA. Se prepararon muestras y se midieron como en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 4

35 Este ejemplo ilustra el efecto de un agente de fijación de Y₂O₃ para prevenir el crecimiento no deseado del cristal con el fin de proporcionar resistencia a la corrosión.

40 Se preparó un cuerpo cerámico abrasivo como en el Ejemplo 1 salvo porque se añadió una solución de nitrato de itrio a niveles equivalentes de óxido de itrio de 0,5% en peso con respecto al valor final de la alúmina, 1,0% con respecto al valor final de la alúmina y 2,0% con respecto al valor final de la alúmina. La fuente de nitrato de itrio era de Aldrich chemicals. Se prepararon muestras y se midieron como en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 5

45 Este ejemplo ilustra el efecto del agente de fijación/anticorrosión en un cuerpo de material compuesto que incluye óxido de magnesio. El material se preparó como en el Ejemplo 2, con un 2% en peso de ZrO₂ y 1% en peso de MgO añadido como solución de nitrato de magnesio. Este ejemplo también incorpora marcador coloreado de óxido de cobalto (0,08%) como indicador visual del grado de corrosión. El precursor de óxido de cobalto usado era nitrato de cobalto.

50 A continuación se midió el tamaño de dominio cristalino de los ejemplos descritos antes por microscopía electrónica de barrido (SEM) de una sección pulida de los ejemplos. De forma típica, se usó un aumento de 50.000X, y las muestras se atacaron térmicamente durante 5 minutos a 100°C por debajo de la temperatura de sinterizado y el tamaño de dominio cristalino se describió o se obtuvo por el procedimiento de la ordenada en el origen sin corrección estadística. De acuerdo con las realizaciones del presente documento, los dominios cristalinos son bastante estables a alta temperatura, lo que se puede cuantificar en términos de Estabilidad cristalina. La Estabilidad cristalina se define en el presente documento como la temperatura a la cual los gránulos abrasivos de alúmina sufren un crecimiento limitado de dominio cuantificado por un tamaño medio de dominio no superior a 500 nm,

después de 5 minutos de exposición a dicha temperatura. Realizaciones del presente documento tienen una Estabilidad cristalina de al menos 1400°C, tal como al menos aproximadamente 1500°C.

Además de la cuantificación del tamaño de dominio cristalino, se cuantificó el grado de corrosión usando varias técnicas. Durante la formación del abrasivo aglutinado a alta temperatura, la matriz de material aglutinante vítreo tiene tendencia a penetrar y reaccionar con los gránulos de alúmina. Dicho ataque no es deseable y puede medirse en términos de dureza. En el presente documento, la dureza se midió tomando datos de dureza de un pequeño cuerpo sinterizado (de aproximadamente 0,5 mm) en su centro y cerca de su borde externo (aproximadamente 15 a 30 micrómetros desde el borde externo). Se usa el bien conocido procedimiento de microindentación de Vickers con una carga de 500 g. Se observa que el cuerpo cerámico sufre corrosión, la dureza cerca del borde externo (expuesto) disminuye al formarse fases más blandas por reacción con el vidrio de silicato fundido. La corrosión también se midió incorporando un colorante (marcador) tal como óxido de cobalto, a un nivel de varios cientos de ppm, que forma un aluminato de cobalto coloreado de azul en el cuerpo sinterizado. La profundidad de la corrosión se puede controlar visualmente observando la decoloración del color azul del aluminato de cobalto debida a la reacción con las fases de silicato. Adicionalmente, y de forma particularmente notable, la corrosión se puede cuantificar en términos de índice de corrosión, representado por la profundidad media de penetración del Si después de la exposición de los gránulos abrasivos de alúmina a vidrio de sílice fundido a 1250°C durante 4 horas. Realizaciones del presente documento muestran un índice de corrosión no superior a 15 micrómetros, tal como no superior a 10 micrómetros, o incluso no superior a 8 micrómetros.

La caracterización de los cuerpos cerámicos sintetizados en los Ejemplos 1-5 se resume en las Tablas 1 y 2.

20 TABLA 1- Ilustra la resistencia al crecimiento del dominio cristalino como función de la temperatura, expresada en micrómetros.

TEMP C/Tamaño del cristal micrómetros		Ej. 1		Ej. 2 (ZrO2)		Ej. 3 (SiO2)		Ej. 4 (Y2O3)		Ej. 5 (2% de ZrO2 + 1% de MgO + 0,08% de CoO)	
		0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	
1300	0.15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1350	ND	0,12	0,13	0,13	0,10	0,09	0,07	0,17	0,15	0,15	0,14
1400	0,56	0,16	0,16	0,16	0,11	0,08	0,07	0,16	0,19	0,17	0,15
1500	>1	ND	ND	ND	0,15	0,20	0,13	0,43	0,42	0,28	ND

25 Los resultados de la Tabla 1 muestran claramente que el Ejemplo 1 sufre un drástico crecimiento del dominio como función de la temperatura. Los ejemplos que contienen diversas cantidades de agentes de fijación reducen la sensibilidad al crecimiento de los granos como función de la temperatura y, de este modo, extienden el intervalo útil de temperatura de aplicación.

TABLA 2

Resistencia a la corrosión Todas las muestras sinterizadas > 97% de la densidad teórica											
		Ej. 1 1400°C		Ej. 2 (ZrO2) 1400°C		Ej. 3 (SiO2) 1500°C		Ej. 4 (Y2O3) 1500°C		Ej. 5 (2% de ZrO2 + 1% de MgO + 0,08% de CoO) 1400°C	
		0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	
Dureza en bordes antes del ensayo (Gpa)	20,3	20,7	20,6	21,3	20,1	17,6	13,6	19,7	20,0	20,6	20,4

(continuación)

Resistencia a la corrosión Todas las muestras sinterizadas > 97% de la densidad teórica											
		Ej. 1 1400°C		Ej. 2 (ZrO ₂) 1400°C		Ej. 3 (SiO ₂) 1500°C		Ej. 4 (Y ₂ O ₃) 1500°C		Ej. 5 (2% de ZrO ₂ + 1% de MgO + 0,08% de CoO) 1400°C	
Dureza en bordes después del ensayo (Gpa)	16,3	16,0	18,2	19,4	14,5	12,5	11,8	19,0	18,8	17,5	19,0
Penetración de Si (EDS) (µm)	20-30			5							5

* El Ejemplo 1 se dopó con 0,08% en peso de CoO como se describe en el Ejemplo 5

La Tabla 2 ilustra que aditivos de óxido de circonio u óxido de itrio reducen la reactividad del grano con el vidrio como se muestra por una mejor retención de la dureza. Adicionalmente, el uso de aditivos tales como ZrO₂ minimiza de forma clara la penetración de invasión de SiO₂ en el grano y proporciona un grano más estable en presencia de vidrio fundido. Adicionalmente, se observa claramente que cuando se usa aditivo de óxido de cobalto como indicador de color, el grado de reacción cuando se emplean aditivos como ZrO₂ es mucho menor como se pone de manifiesto por la retención del color azul.

De acuerdo con realizaciones del presente documento, se han proporcionado componentes abrasivos aglutinados a alta temperatura con microestructura fina particularmente deseable. Tales componentes con microestructura fina destacan sobre los del estado de la técnica, que por lo general están limitados a abrasivos aglutinados a alta temperatura de microestructura media como se ejemplifica en el documento US 5.282.875, que enseña, como mucho, una microestructura que tiene dominios cristalinos de 600 nm y monocristales de α-alúmina que tienen un tamaño igual y superior a 350 nm (véase el documento US 4.744.802, incorporado como referencia en el documento el documento US 5.282.875). Aunque los gránulos abrasivos de alúmina de microestructura fina se han utilizado en el pasado para aplicaciones de abrasivos libres, tales gránulos abrasivos de alúmina de microestructura fina no se han utilizado de forma típica en el contexto de aplicaciones de abrasivos aglutinados a alta temperatura. Se ha encontrado que tales materiales de microestructura fina se disuelven en el material de matriz aglutinante vítrea durante el procesado y/o sufren un crecimiento exagerado del dominio cristalino durante el tratamiento térmico asociado con tales abrasivos aglutinados a alta temperatura. Esto se muestra claramente en el Ejemplo 1 descrito antes, en el que se mostró que un material de microestructura inicialmente fina experimentaba un crecimiento exagerado del dominio y una corrosión excesiva.

Si pretender quedar vinculado por ninguna teoría particular, se cree que la combinación del uso de un agente de fijación y sobresinterizado de los gránulos abrasivos da como resultado gránulos altamente estables que son resistentes al cambio de microestructura durante el procesado a alta temperatura tal como las aplicaciones que usan altas temperaturas. Se cree que el agente de fijación es eficaz para el crecimiento de grano que normalmente se observa a elevadas temperaturas, mientras que se cree que la condición de proceso de sobresinterizado imparte unas notables características anticorrosión mejoradas y potencia adicionalmente el efecto de fijación del agente de fijación. Las mayores temperaturas de sinterizado que se describen en el presente documento pueden dar lugar a fases de contorno de grano que son más resistentes a la corrosión por medio de la modificación cristalina del contorno del grano, o una distribución uniforme del volumen de contorno de grano y/o disolución selectiva de ciertos elementos de contorno de grano en la matriz. La condición de sobresinterizado también puede afectar de forma sinérgica al agente de fijación de una manera que imparta una resistencia a la corrosión adicional en los gránulos abrasivos. Sea cual sea el mecanismo, los efectos observados son claros porque los componentes abrasivos aglutinados a alta temperatura de acuerdo con las realizaciones del presente documento presentan unas notables características frente a la corrosión.

Se aprecia además que la tecnología de iniciación de la técnica anterior ha mencionado la utilización de estabilizadores del crecimiento de grano, que incluyen diversos estabilizadores de óxido, así como temperaturas de sinterizado por encima de 1300°C asociadas normalmente con el sinterizado de gránulos abrasivos de alúmina sol-gel con iniciadores. Sin embargo, tales inhibidores del crecimiento de grano y temperaturas de sinterizado se han descrito en relación con la elaboración general de materiales de α-alúmina, y se ha creído que tales materiales con microestructura fina también sufrirían un crecimiento exagerado de grano y/o corrosión excesiva en el contexto de

un componente abrasivo aglutinado a alta temperatura. Sin embargo se ha descubierto de forma sorprendente que la combinación de materiales con un agente de fijación y condiciones de sobresinterizado solucionaron las deficiencias indicadas, no solo de crecimiento del dominio cristalino durante el procesado y condiciones de uso del abrasivo aglutinado a alta temperatura, sino también de la resistencia a la corrosión.

- 5 Aunque las realizaciones de la invención se han ilustrado y descrito de forma particular, la invención no pretende quedar limitada a los detalles mostrados, puesto que pueden realizarse diversas modificaciones y sustituciones sin apartarse en modo alguno del ámbito de la presente invención. Por ejemplo, se pueden proporcionar sustituyentes adicionales o equivalentes y se pueden emplear etapas de producción adicionales o equivalentes. Como tales, pueden presentarse a los expertos en la técnica otras modificaciones y equivalentes de la invención descrita en el
- 10 presente documento usando tan solo una experimentación de rutina, y se cree que tales modificaciones y equivalentes están dentro del ámbito de la invención tal como se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un abrasivo aglutinado a alta temperatura, que comprende:
gránulos abrasivos de alúmina; y
una matriz aglutinante vítrea en la cual están distribuidos los gránulos abrasivos de alúmina, teniendo la matriz aglutinante vítrea una temperatura de curado no inferior a 1000°C, en la que los gránulos abrasivos de alúmina comprenden alfa alúmina policristalina que tiene una microestructura cristalina fina caracterizada por un tamaño medio de dominio de alfa alúmina no superior a 500 nm, y en la que los gránulos abrasivos de alúmina comprenden además un agente de fijación, comprendiendo el agente de fijación una fase dispersada en la alfa alúmina policristalina.
2. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 1, en el que el agente de fijación es un óxido de al menos un elemento del grupo que consiste en silicio, boro, titanio, circonio, tierras raras, productos de reacción de los mismos con la alfa alúmina policristalina, y combinaciones de los mismos.
3. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 2, en el que el agente de fijación comprende óxido de circonio.
4. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 1, en el que el agente de fijación está presente en los gránulos abrasivos de alúmina en una cantidad no inferior a aproximadamente 0,1% en peso.
5. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 4, en el que el agente de fijación está presente en los gránulos abrasivos de alúmina en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en peso.
6. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 1, en el que el agente de fijación tiene un tamaño medio de partículas no superior a aproximadamente 1 micrómetro.
7. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 1, en el que los gránulos abrasivos de alúmina tienen un tamaño medio de dominio cristalino no superior a 400 nm.
8. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 7, en el que los dominios de la alfa alúmina policristalina son monocristalinos, y tienen un tamaño medio de dominio cristalino no superior a 200 nm.
9. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 1, en el que los gránulos abrasivos de alúmina tienen un tamaño medio de dominio cristalino no superior a 300 nm y una estabilidad cristalina de al menos 1400°C, donde la estabilidad cristalina es la temperatura a la cual los gránulos abrasivos de alúmina sufren crecimiento del dominio cuantificado por un tamaño medio del dominio no superior a 500 nm, después de 5 minutos de exposición a dicha temperatura.
10. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 1, en el que los gránulos abrasivos de alúmina tienen un índice de corrosión no superior a 15 µm, donde el índice de corrosión es la profundidad media de penetración de Si después de la exposición de los gránulos abrasivos de alúmina a vidrio de sílice fundida a 1250°C durante 4 horas.
11. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 1, en el que la matriz aglutinante vítrea tiene una temperatura de curado no inferior a 1100°C.
12. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 1, en el que la matriz aglutinante vítrea tiene una temperatura de transición vítrea Tg no inferior a aproximadamente 1000°C.
13. El abrasivo aglutinado a alta temperatura de la reivindicación 1, en el que el tamaño medio de dominio no es superior a 300 nm, y el agente de fijación comprende una fase de óxido de circonio dispersada en la alfa alúmina policristalina.
14. Un procedimiento de formación de un abrasivo aglutinado a alta temperatura, que comprende:
formación de gránulos abrasivos de alfa alúmina con microestructura cristalina fina, por tratamiento térmico de un precursor de alfa-alúmina que contiene un agente de fijación a una temperatura no inferior a 1350°C;
formación de un cuerpo conformado que contiene los gránulos de alfa alúmina con un material de matriz aglutinante vítrea; y
tratamiento térmico del cuerpo conformado a una temperatura de curado, siendo la temperatura de curado no inferior a 1000°C y superior a la temperatura de fusión del material de matriz aglutinante vítrea, teniendo los gránulos abrasivos de alúmina un tamaño medio del dominio cristalino no superior a 300 nm después del tratamiento térmico.
15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que el precursor de alfa alúmina se trata térmicamente en presencia de iniciadores.