

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 961 235**

51 Int. Cl.:

C09K 3/14 (2006.01)

C04B 35/119 (2006.01)

C04B 35/111 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2016 PCT/EP2016/062683**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2016 WO16193448**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2016 E 16731528 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2023 EP 3310870**

54 Título: **Partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas y método para preparar las mismas**

30 Prioridad:

03.06.2015 DE 102015108812

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2024

73 Titular/es:

**IMERTECH SAS (100.0%)
43, Quai de Grenelle
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**ALARY, JEAN-ANDRE y
POLGE, FLORENT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 961 235 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

Partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas y método para preparar las mismas

5 La presente invención se refiere a partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas, un método de su producción y el uso de las mismas.

10 Hace aproximadamente 30 años se desarrolló y comercializó un nuevo y sustancialmente mejorado tipo de grano abrasivo a base de alúmina alfa, comúnmente denominado grano abrasivo derivado de sol-gel. El rendimiento de molienda de este nuevo tipo de grano abrasivo de alúmina alfa en metal, por ejemplo, según lo medido por la tasa de eliminación de material o la relación g (cociente de eliminación de material y pérdida por abrasión), fue dramáticamente superior al obtenido mediante el uso de grano abrasivo de alúmina fundido convencional.

15 Originalmente, los granos abrasivos de sol-gel fueron desarrollados como una alternativa a los granos abrasivos de zirconia de alúmina microcristalina fundida. En consecuencia, EP 0 024 099 B1, que se remonta a 1979, reivindica como componente modificador un mineral abrasivo granular a base de óxido de α -aluminio que incluye al menos el 10 % de zirconia, hafnia, o combinaciones de zirconia y hafnia. En los años siguientes se publicaron numerosas patentes de granos abrasivos sol-gel y solicitudes de patentes por las que se eliminó la idea original de un compuesto de alúmina-zirconia, aparentemente porque, en general, se encontró que los productos puros a base de alúmina o granos abrasivos a base de α -alúmina derivados de sol-gel que comprenden pequeñas cantidades de modificadores que no son la zirconia tuvieron mejores resultados que los granos abrasivos de sol-gel de zirconia de alúmina.

25 Los granos abrasivos de sol-gel se preparan típicamente dispersando una alúmina monohidratada en agua acidificada, gelificando la dispersión, secando el gel obtenido, triturando el gel seco en partículas, calcinando las partículas secas para eliminar el agua y otros volátiles, y sinterizar las partículas calcinadas a una temperatura muy por debajo del punto de fusión de la alúmina. Con frecuencia, uno o más modificadores de óxido, agentes nucleantes, inhibidores del crecimiento de granos u otros aditivos se utilizan adicionalmente para mejorar aún más las propiedades y el rendimiento de molienda de los granos abrasivos de alúmina.

30 Se describe la preparación mediante un proceso de sol-gel de granos abrasivos densos a base de alúmina, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. No. 4.314.827; 4.881.951 y 5.227.104.

35 Además, en los últimos quince años, se han publicado numerosas patentes y solicitudes de patentes que describen partículas abrasivas derivadas de sol-gel a base de alúmina alfa que tienen una forma específica.

La patente de EE. UU. 5,201,916 describe partículas abrasivas que tienen formas que pueden ser caracterizadas como cuerpos delgados que tienen formas triangulares, rectangulares u otras formas geométricas. Tales partículas abrasivas se preparan proporcionando una dispersión que comprende partículas que pueden convertirse en alúmina alfa e introduciendo dicha dispersión en una cavidad de molde que tiene una forma especificada. Después de gelificar y secar, se forman partículas precursoras de granos abrasivos que tienen un tamaño predeterminado, cuyas partículas se eliminarán de la cavidad del molde y posteriormente se calcinarán y sinterizarán.

45 Se describen productos y métodos similares, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. No. 7.384.437; 8.123.828; 8.764.865; 8.142.531; 8.142.891; y 8.142.532.

Los métodos y productos descritos en las referencias anteriores tienen la desventaja de que, para obtener una forma especificada, se utilizan cavidades de molde que tienen un tamaño y una forma de acuerdo con el grano abrasivo deseado. Sin embargo, el tamaño de partícula promedio de los granos deseados está en el rango de 1 mm o menos, por lo tanto, la tecnología de moldeo mencionada es en la mayoría de los casos compleja y, en particular, poco productiva.

50 EP 0 318 168 B1 describe granos abrasivos en forma de plaquetas. La preparación de las plaquetas se lleva a cabo a través de un proceso de sol-gel en donde, por ejemplo, el gel se forma por extrusión en una película con un espesor predeterminado, posteriormente se seca y se tritura para formar partículas. Las partículas trituradas se calcinan y sinterizan. No se hace mención alguna de una estructura cristalina particular o de una composición química particular con respecto a los granos abrasivos similares a plaquetas obtenidos. Hasta ahora, no se han encontrado tales granos abrasivos en el mercado de abrasivos, aunque la patente se remonta al año 1987.

60 Las partículas abrasivas de forma triangular con factor de redondez bajo se divulgan en la solicitud de patente de EE. UU. No. 2010/0319269 A1. Se señala que al hacer que la forma de las partículas abrasivas conformadas sea particularmente precisa, se produce un mejor rendimiento de molienda.

65 US 2013/074418 describe un método de formación de un artículo abrasivo que incluye formar un material poroso de alúmina e impregnar el material poroso de alúmina con una composición aditiva primaria para formar un material particulado impregnado.

Aunque en los últimos 15 años se divulgaron numerosos granos abrasivos de forma diferente, hasta ahora, sólo un

producto de grano abrasivo conformado derivado de sol-gel ha sido comercializado con éxito, vendido bajo el nombre comercial "Cubitron II" y que tiene una forma triangular. Sin embargo, la persona calificada generalmente atribuye un alto potencial de rendimiento a las partículas abrasivas conformadas, por lo tanto, todavía hay una gran demanda de granos abrasivos alternativos de alto rendimiento.

5

Por lo tanto, uno de los objetivos de la presente aplicación es proporcionar partículas abrasivas sinterizadas de buena calidad y buen rendimiento. Otro objetivo es proporcionar un método para preparar tales partículas abrasivas conformadas sinterizadas a base de α -alúmina.

10

De manera sorprendente, en línea con la presente invención, se encontró que también las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas a base de α -alúmina tienen propiedades superiores para operaciones de molienda especiales, siempre que dichas partículas tengan una estructura cristalina muy fina con un tamaño de cristal promedio entre 100 y 300 nm, y una alta dureza Hv superior a 20 GPa.

15

Las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas según la presente invención tienen una composición química que comprende entre el 1 % y el 20 % en peso de zirconia, en donde al menos el 50 % en peso de la zirconia está presente en la modificación tetragonal. La estructura cristalina comprende una fase continua dominante de cristales de α -alúmina y una fase secundaria de cristales de zirconia orientados sustancialmente intergranulares, en donde el tamaño de cristal promedio de los cristales de alúmina y zirconia puede estar entre 100 y 300 nm, y en donde el tamaño de cristal de los cristales de zirconia es inferior a 100 nm.

20

Las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas generalmente comprenden un cuerpo que tiene una primera superficie y una segunda superficie opuesta a la primera superficie, por lo que ambas superficies están separadas por una pared lateral de forma aleatoria que tiene un espesor (T) entre 20 μm y 500 μm .

25

Las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas se pueden caracterizar eficazmente por varios factores de forma de grano con base en el análisis gráfico.

30

El diámetro circular equivalente (X) se define como el diámetro de un círculo con la misma superficie que la partícula. El diámetro circular equivalente (X) puede calcularse con base en el área medida (A) de la partícula mediante la ecuación (1):

$$(1) \quad X = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

35

La circularidad (C) se define como el grado en que una partícula es similar a un círculo. Cuanto más lejos de un círculo perfectamente redondo se vuelve una partícula, más bajo es el valor de circularidad. La circularidad se puede calcular en función del área medida (A) y del perímetro (P). ISO 9276-6 (2006) define la circularidad mediante la ecuación (2):

$$(2) \quad C = \frac{4\pi A}{P^2}$$

40

En una realización, las partículas abrasivas tienen una circularidad (C) según ISO 9276-6 (2006) superior a 0,60.

45

De acuerdo con la mayoría de la literatura más antigua, la relación de aspecto (AR) se calcula como longitud dividida por ancho. La longitud es la distancia máxima entre dos puntos cualesquiera en el perímetro de la partícula paralela al eje mayor. El ancho es la distancia máxima entre dos puntos en el perímetro de la partícula paralela al eje menor, por lo que el eje mayor pasa a través del centro de la masa de la partícula correspondiente a la energía de rotación mínima de la forma. El eje menor pasa a través del centro de la masa de la partícula y es siempre perpendicular al eje mayor.

50

El factor de irregularidad se calcula con base en el área medida (A) y el perímetro (P) de la partícula mediante la ecuación (3):

$$(3) \quad UE = \frac{\pi}{4} \frac{P^2}{A}$$

55

Algunos valores UE ejemplares para varias geometrías (es decir, un círculo, un rectángulo, un cuadrado y un triángulo equilátero) se resumen en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

Círculo	Cuadrado	Triángulo equilátero	Rectángulo		
			L = 1,5 W	L = 2 W	L=3W
$\delta^2 \sim 9,87$	$4\delta \sim 12,57$	$3\sqrt{3}\delta \sim 16,32$	$\sim 13,09$	$\sim 14,13$	$\sim 16,76$

5 Otra posibilidad para caracterizar las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas es mediante el uso de un factor de aleatoriedad del perímetro (PRF) que se determina trazando las tangentes de un triángulo equilátero, un rectángulo o un círculo a lo largo de la pared lateral del perímetro de la partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas. El PRF (%) se calcula dividiendo el área faltante (M) para completar la forma geométrica regular por el área real (A) de la partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas sinterizada y multiplicando por 100. Para este cálculo, se debe utilizar la forma geométrica regular más cercana que tenga el área faltante (M) más pequeña. Las mediciones se llevan a cabo mediante el uso de software de análisis gráfico o una técnica de medición adecuada similar. La medición se repite de tal manera que se miden los perímetros de al menos 50 partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas individuales mediante la determinación del factor de aleatoriedad del perímetro promedio (APRF) promediando al menos 50 resultados individuales. Un factor de aleatoriedad del perímetro de promedio del 100 por ciento indicaría que el área faltante es tan grande como el área real de los granos abrasivos medidos.

15 Se encontró que los resultados de molienda particularmente altos se podían obtener mediante granos abrasivos similares a plaquetas, cuando el factor de aleatoriedad del perímetro de promedio fue superior al 15 %, preferiblemente superior al 20 %, y más preferiblemente entre el 30 % y el 100 %. Una posible explicación para esto podría ser que los bordes ásperos orientados aleatoriamente de una pluralidad de plaquetas darían como resultado un artículo abrasivo que tuviera una superficie de molienda bastante homogénea con bordes particularmente numerosos y afilados, generando así una alta tasa de eliminación de material. Esta explicación se basa sustancialmente en investigaciones ópticas de los artículos abrasivos.

25 Otra forma de describir el "carácter aleatorio" de las plaquetas se puede practicar estudiando la varianza de áreas o relaciones de aspecto de cada partícula similar a plaquetas en comparación con una partícula abrasiva específica "fabricada en molde", tal como un triángulo equilátero como Cubitron II. La varianza de áreas de plaqueta a plaqueta se presenta en la siguiente tabla 2 junto con algunos factores importantes de forma de grano de algunas partículas abrasivas seleccionadas. Para describir la varianza de áreas se utilizó el programa ANOVA (software Excel).

Tabla 2

factor de forma de grano	granos abrasivos					
	ZTA 2,5	ZTA 5	ZTA 5cc	ZTA 10	Cub. 321	Cub. II
C	0,63	0,61	0,68	0,61	0,73	0,58
AR	1,74	1,94	1,58	1,69	1,54	1,08
UE	15,94	16,55	14,75	16,704	13,70	17,02
X (μm)	853	801	696	790	746	655
APRF (%)	34,8	44,5	32,4	28,9	26,3	3,3
varianza de áreas						
suma de las desviaciones (μm ²)	692517	1062519	501266	1180156	638691	97022
desviación promedio entre las partículas discretas (μm ²)	7960	8781	3298	13113	6141	741
varianza (μm ²)	192424478	550767550	26802699	1795831726	234629121	2040501
des. est. (μm ²)	13872	23468	5177	42377	15318	1428
% de des. est.	971	1643	362	2967	1072	100

30 Los granos abrasivos seleccionados resumidos en la tabla 2 son partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas de acuerdo con los ejemplos 7, 8 y 9 mencionados a continuación que comprenden 2,5 % (ZTA 2,5), respectivamente, 5 % (ZTA 5), o 10 % en peso (ZTA 10) de zirconia. Los granos abrasivos sin forma disponibles en el mercado (Cub. 321) y granos abrasivos en forma de triángulos equiláteros (Cub. II) se utilizan para la comparación. La composición química de ambos tipos de granos abrasivos corresponde al ejemplo comparativo 1. El factor APRF de los granos abrasivos de forma aleatoria se calculó principalmente utilizando un rectángulo como forma geométrica más cercana, mientras que en el caso de Cub. II se utilizó un triángulo equilátero.

Se encontró que se pudieron obtener resultados particularmente buenos con partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas según la presente invención que exhiben un cierto grado de circularidad y pequeñas diferencias

entre la longitud y el ancho. Ventajosamente, la relación longitud-ancho típica está en el rango entre 1,20 y 1,90, preferiblemente entre 1,40 y 1,70, más preferiblemente por debajo de 1,60. Un ejemplo para este último tipo de partícula abrasiva similar a plaquetas es ZTA 8, que se produce de acuerdo con el ejemplo, pero además se tritura y se criba después de la sinterización. Una posible explicación es que después del recubrimiento electrostático, se forman superficies de molienda particularmente homogéneas en donde las partículas abrasivas similares a plaquetas se encuentran sustancialmente en posición vertical en el soporte del artículo abrasivo en sus paredes laterales.

Se obtienen rendimientos de molienda particularmente buenos cuando la circularidad (C) está en el rango de 0,6 a 0,7. Además, se encontró que es beneficioso si los granos tienen un factor de irregularidad (UE) entre 10 y 17.

Otra característica adecuada para caracterizar las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas es la relación longitud-espesor que oscila típicamente de 2 a 10, preferiblemente de 4 a 8. También en este caso se encontró que, para aplicarse con éxito a los artículos abrasivos, las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas deben tener un cierto grado de compacidad con una relación longitud-espesor correspondiente.

En una realización preferida de la presente invención, la pared lateral de forma aleatoria tiene un espesor (T) entre 150 μm y 450 μm . El tamaño de cristal promedio de los cristales de alúmina y zirconia es ventajosamente inferior a 250 nm.

En la medida en que los factores de forma de grano correspondientes no se obtienen automáticamente por el espesor de la capa de gel predeterminada y la posterior trituración, las relaciones deseadas se pueden ajustar mediante una clasificación adicional, por ejemplo, tamizado, trituración o clasificación de la forma de grano mediante una tabla vibratoria, por ejemplo.

Los tamaños y formas de las partículas se midieron mediante un microscopio óptico STEMI SV6 (Carl Zeiss GmbH). El tamaño y la forma de las partículas se analizan mediante el software ImageJ para calcular el área y el perímetro respectivos de cada plaqueta que se deposita y separa convenientemente al hacer la imagen. El método es fiable y proporciona valores reproducibles.

Preferiblemente, la composición química de las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas derivadas de sol-gel comprende además entre el 0,5 % y el 5 % en peso de MgO , debido al hecho de que una disolución de nitrato de magnesio se añade generalmente como inhibidor del crecimiento de cristales y agente peptizante durante el proceso de sol-gel.

Además, se ha encontrado que una cantidad de zirconio entre el 1 % y el 10 % en peso es suficiente para obtener partículas abrasivas de alto rendimiento para operaciones de molienda especiales. Por lo tanto, en una realización preferida de la presente invención, las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas comprenden entre el 1 % y el 10 % en peso de zirconia.

Al menos el 50 % en peso de la zirconia, preferiblemente el 75 % en peso, está presente en la modificación tetragonal.

En otra realización preferida de la presente invención, al menos una superficie está estructurada de forma homogénea y comprende elementos estructurales, tales como rebabas, ondas, muescas, dientes, dientes de sierra, pirámides, conos y/u otros huecos o protuberancias. De esta manera, se mejora la unión de las partículas abrasivas similares a plaquetas en los artículos abrasivos, tales como esmeriles, abrasivos recubiertos y discos de fibra, y su pérdida por desgaste se puede reducir adicionalmente. Es evidente que se produce una mejora adicional si ambas superficies están estructuradas de forma homogénea y comprenden los elementos estructurales mencionados anteriormente. Los elementos estructurales pueden impartirse a la superficie de la partícula de forma aleatoria similar a plaquetas extendiendo el gel en una placa de soporte que tiene una estructura inversa antes del secado. La segunda superficie estructurada homogéneamente puede impartirse mediante el tratamiento de la superficie de la película de gel de dispersión con un papel de texturización que también presenta una estructura inversa. En ese caso, es evidentemente una condición previa que la consistencia del gel sea lo suficientemente rígida para retener la estructura impartida durante el proceso de secado.

De acuerdo con un primer aspecto, la presente divulgación se refiere a un método para preparar partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas, en donde dichas partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas

- se basan en alúmina alfa,
- comprenden un cuerpo que tiene una primera superficie y una segunda superficie opuesta a la primera superficie, en donde ambas superficies están separadas por una pared lateral de forma aleatoria que tiene un espesor (T) entre 20 μm y 500 μm , y
- tienen una estructura cristalina con un tamaño de cristal promedio entre 100 y 300 nm,

el método comprende los pasos de:

- preparar una dispersión de α -alúmina hidratada en agua acidificada que comprende semillas de α -alúmina con un tamaño de partícula inferior a 300 nm;

- gelificar la dispersión mediante la adición de disolución acuosa de sales de zirconio y magnesio, tales como acetato de zirconio y nitrato de magnesio;
- formar el gel en una capa de espesor homogéneo mediante cualquier método conveniente, tal como extrusión, moldeado, prensado, extensión o recubrimiento;
- 5 - secar el gel formado para obtener material precursor de granos abrasivos similares a plaquetas;
- triturar y cribar el material precursor de granos abrasivos similares a plaquetas para obtener partículas precursoras abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas;
- opcionalmente, calcinar las partículas precursoras de granos abrasivos;
- 10 - sinterizar las partículas precursoras de granos abrasivos a temperaturas inferiores a 1450 °C para obtener partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas; y
- opcionalmente, triturar, cribar y clasificar adicionalmente las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas para obtener partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas que tengan una relación de aspecto (AR) promedio inferior a 1,70, preferiblemente inferior a 1,60.
- 15 La preparación de las semillas de α -alúmina es un paso importante del proceso particular que se lleva a cabo, por ejemplo, mediante molienda por bolas en húmedo, partiendo de un polvo de α -alúmina de grano fino con un tamaño medio de partícula inferior a 3 μm y centrifugando posteriormente la dispersión molida por bolas, para obtener semillas de α -alúmina con un diámetro de partícula inferior a 100 nm. La cantidad de semillas utilizadas para la producción de partículas abrasivas aleatorias similares a plaquetas se encuentra típicamente dentro del rango de 1 % y 5 % en peso,
- 20 ventajosamente aproximadamente 2 % en peso, con base en el peso del producto de partículas abrasivas. Con el fin de preparar una dispersión sembrada de α -alúmina hidratada en agua acidificada, se añade la dispersión de semillas centrifugada a una disolución acuosa de 20 % - 30 % en peso de α -alúmina monohidratada, por lo que el pH de la disolución se ajusta a aproximadamente 2,5 mediante la adición de una cantidad suficiente de ácido nítrico. La disolución obtenida se homogeniza mediante el uso de un homogeneizador de alto cizallamiento y posteriormente se gelifica a temperatura ambiente mediante la adición de una disolución salina que comprende una cantidad suficiente de sales de zirconio y magnesio, tal como acetato de zirconio y nitrato de magnesio, para obtener partículas abrasivas que tienen una
- 25 composición química que comprende 1 % - 20 % en peso de zirconia y 1 % - 5 % en peso de óxido de magnesio. El gel se forma en una película plana que tiene un espesor de aproximadamente 800 μm - 1600 μm , por ejemplo, por extrusión del gel a través de un troquel que tiene una boquilla ranurada correspondiente. La película plana se seca a temperaturas de aproximadamente 100 °C, por lo que el espesor de la película de gel se contrae fuertemente y se forman grietas. El material seco es triturado y cribado para obtener partículas precursoras abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas. Dichas partículas precursoras se calcinan opcionalmente a una temperatura entre 600 y 700 °C, y posteriormente se sinterizan a aproximadamente 1360 °C en un horno rotatorio durante 20 minutos. Después de la sinterización, las partículas abrasivas sinterizadas se trituran preferiblemente una vez más, se criban y/o clasifican utilizando, por ejemplo,
- 30 una tabla vibratoria para obtener partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas que tienen una relación de aspecto (AR) promedio inferior a 1,70, preferiblemente inferior a 1,60.
- Cualquier método adecuado que no sea la extrusión, tal como prensado, moldeado, esparcido, pulverizado y recubrimiento, también se puede utilizar para dar forma al gel.
- 40 En general, las partículas abrasivas similares a plaquetas resultantes tienen una dureza Hv superior a 20 GPa, preferiblemente superior a 22 GPa, y una densidad superior al 97 % de la densidad teórica.
- El carácter de la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de dibujos que se adjuntan a la descripción como Figuras 1 a 4.
- 45 La Figura 1 muestra una micrografía por barrido electrónico de una sección pulida grabada de una partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas.
- 50 La Figura 2A ilustra las áreas medidas de una partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas por medio de un triángulo equilátero.
- La Figura 2B ilustra las áreas medidas de una partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas por medio de un rectángulo.
- 55 La Figura 2C ilustra las áreas medidas de una partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas por medio de un círculo.
- La Figura 3A muestra una vista en planta de la partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas según las Figuras 2A - 2C.
- 60 La Figura 3B muestra una vista en perspectiva de la partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas según las Figuras 2A - 2C.
- 65 La Figura 4 ilustra un gráfico que compara el rendimiento de molienda de las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas con partículas abrasivas de la técnica anterior.

La Figura 1 muestra la estructura cristalina microcristalina de una partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas que comprende una fase continua dominante de cristales de α -alúmina y una fase secundaria de cristales de zirconia orientados sustancialmente intergranulares. La composición química del ejemplo analizado comprende un 2,5 % en peso de zirconia y un 1 % en peso de MgO. La muestra fue producida utilizando 2 % en peso de semillas de α -alúmina con un tamaño de partícula inferior a 100 nm. La partícula abrasiva similar a plaquetas descrita anteriormente tiene una dureza Hv de 23,6 GPa y una densidad del 98,6 % de la densidad teórica. El tamaño de cristal de promedio está entre 100 y 300 nm, y el tamaño de cristal de los cristales de zirconia 1 está por debajo de 100 nm.

Las Figuras 2A a 2C ilustran el método para medir el factor de aleatoriedad del perímetro promedio (APRF). El factor de aleatoriedad del perímetro (PRF) se determina trazando tangentes de un triángulo equilátero (véase la Figura 2A), un rectángulo (véase la Figura 2B) o un círculo (véase la Figura 2C) a lo largo de la pared lateral del perímetro de la partícula abrasiva de forma aleatoria. El PRF (%) se calcula dividiendo el área faltante (M) (para completar la forma geométrica regular seleccionada) por el área real (A) y, posteriormente, multiplicando por 100. La medición se repite de tal manera que los perímetros de 50 partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas individuales se miden mediante la determinación del factor de aleatoriedad del perímetro promedio (APRF) promediando los 50 resultados individuales. Para este cálculo, se debe utilizar la forma geométrica regular más cercana. Por lo tanto, para una partícula abrasiva de forma aleatoria similar a una plaqueta que tiene un perímetro de acuerdo con las Figuras 2A a 2C, debe usarse un círculo o un rectángulo.

La Figura 3A muestra una vista en planta de la partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas según las Figuras 2A a 2C. La longitud (L) es la distancia máxima entre dos puntos cualesquiera en el perímetro de la partícula paralela al eje mayor. El ancho (W) es la distancia máxima entre dos puntos en el perímetro de la partícula paralela al eje menor, por lo que el eje mayor pasa a través del centro el centro de la masa de la partícula correspondiente a la energía de rotación mínima de la forma. El eje menor pasa a través del centro de la masa de la partícula y es siempre perpendicular al eje mayor.

La Figura 3B muestra una vista en perspectiva de la partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas según las Figuras 2A a 2C. La partícula abrasiva de forma aleatoria similar a plaquetas comprende un cuerpo que tiene una primera superficie 2 y una segunda superficie opuesta a la primera superficie 2, ambas superficies están separadas por una pared lateral de forma aleatoria 3 que tiene un espesor (T) entre 20 μm y 500 μm .

La Figura 4 es una ilustración gráfica de algunas pruebas de molienda seleccionadas de partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas en comparación con granos abrasivos sin forma. La Figura 4 se describe con más detalle en la descripción de las siguientes pruebas de molienda.

Esta invención se ilustra con más detalle en los siguientes ejemplos, pero los materiales y cantidades particulares de los mismos recitados en los ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no deben interpretarse para limitar indebidamente esta invención.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

El ejemplo comparativo 1 fue producido de acuerdo con la enseñanza de la patente de EE. UU. No. 4.881.951 por medio del método de impregnación utilizando aproximadamente 2 % en peso de La_2O_3 , 1 % en peso de Y_2O_3 y 1 % en peso de MgO como agentes modificadores. El grano abrasivo resultante corresponde al grano abrasivo derivado de sol-gel comercialmente disponible con el nombre comercial "Cubitron 321".

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Se preparó una dispersión con aproximadamente 30% en peso de contenido de sólidos mezclando polvo de óxido de aluminio alfa monohidratado junto con 2 % en peso de semillas de óxido de aluminio alfa, con base en el peso total del producto deseado, en una disolución que contenía agua y ácido nítrico concentrado (70 %), por lo que el pH se ajustó a 2,5. El sol resultante se mezcló con un 1 % en peso de equivalente de óxido de nitrato de magnesio y un 2,5 % en peso de equivalente de óxido de acetato de zirconio como componente modificador, cada uno con base en el peso del producto deseado. La gelificación se produce a temperatura ambiente después de la adición de acetato de zirconio y nitrato de magnesio. El gel se secó a aproximadamente 100 °C para obtener material precursor de partículas abrasivas que se trituró para reducir el tamaño de partícula un poco más grande que el deseado para las partículas abrasivas y posteriormente se cribó. Los precursores de partículas abrasivas cribadas fueron sinterizados durante 20 minutos a aproximadamente 1360 °C en un horno rotatorio para obtener partículas abrasivas. Después de la sinterización, las partículas abrasivas fueron finalmente cribadas para obtener el grano P36 según FEPA.

Ejemplo 3 - 6 (ejemplos comparativos)

Los Ejemplos 3 - 6 se produjeron de acuerdo con el ejemplo comparativo 2, excepto que el 5 % en peso (Ejemplo 3), el 10 % en peso (Ejemplo 4), el 15 % en peso (Ejemplo 5) o el 20 % en peso (Ejemplo 6) de equivalente de óxido de acetato de zirconio fueron utilizados como componente modificador.

Ejemplo 7 (invención)

Se preparó una dispersión con aproximadamente 30% en peso de contenido de sólidos mezclando polvo de óxido de aluminio alfa monohidratado junto con 2 % en peso de semillas de óxido de aluminio alfa, con base en el peso total del producto deseado, en una disolución que contenía agua y ácido nítrico concentrado (70 %), por lo que el pH se ajustó a 2,5. El sol resultante se mezcló con un 1 % en peso de equivalente de óxido de nitrato de magnesio y un 2,5 % en peso de equivalente de óxido de acetato de zirconio, cada uno con base en el peso del producto deseado. La gelificación se produjo a temperatura ambiente después de la adición de acetato de zirconio y nitrato de magnesio. El gel fue extruido sobre una placa de soporte mediante un troquel que tenía una boquilla rectangular de aproximadamente 1,5 mm de espesor y 3 cm de longitud para obtener una película. El gel conformado se secó a aproximadamente 100 °C para obtener material precursor de partículas abrasivas similares a plaquetas que se trituró para reducir el tamaño de partícula un poco más grande que el deseado para las partículas abrasivas y posteriormente se cribó. Los precursores de partículas abrasivas cribadas se sinterizaron durante 20 minutos a aproximadamente 1360 °C en un horno rotatorio para obtener partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas. Después de sinterizar las partículas abrasivas conformadas fueron finalmente cribadas para obtener el grano P36 según FEPA.

Las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas tienen una dureza Vickers de 23,6 GPa, una densidad del 98,6 % de la densidad teórica, y una estructura cristalina con un tamaño de cristal promedio de 170 nm. Las partículas tienen una longitud de promedio de aproximadamente 1080 µm, un ancho de promedio de 620 µm, y un espesor de promedio de aproximadamente 180 µm.

Ejemplos 8 y 9 (invención)

Los Ejemplos 8 y 9 se produjeron de acuerdo con el ejemplo 7, excepto que el 5 % en peso (Ejemplo 8) y el 10 % en peso (Ejemplo 9) de equivalente de óxido de acetato de zirconio fueron utilizados como componente modificador.

Ejemplo 10 (prueba de molienda / discos de fibra de 250 mm)

Los discos de fibra se fabricaron recubriendo electrostáticamente aproximadamente 40 g de partículas abrasivas sobre un papel de fibra vulcanizado recubierto con aproximadamente 5 g de recubrimiento de resinoide mediante una máquina electrostática de recubrimiento de grano (Peter Schwabe GmbH), aplicando un campo electrostático de 22 a 35 kV durante 6 a 10 segundos. Los discos de fibra abrasiva recubiertos se curaron durante 6 horas a 100 °C, y posteriormente se recubrieron con una capa de tamaño de aproximadamente 35 g, y finalmente se curaron durante 12 horas a 140 °C.

Las pruebas se llevaron a cabo utilizando el grano P36 de acuerdo con el siguiente análisis de tamizado:

Tabla 3

grano P36			
tamiz	No.	µm	%
1	18	1000	0
1 + 2	25	710	<1
1 a 3	30	600	10 - 18
1 a 4	35	500	52-70
1 a 5	40	425	>92
pase a través de 5	40	425	<8

La pieza de trabajo, una barra de acero inoxidable Cr-Ni (1,4571) con un diámetro de 20 mm, se aplicó al disco de fibra funcionando a 2000 rpm con una presión de 40 N, respectivamente 60 N. La prueba midió la pérdida de peso de la pieza de trabajo después de cada ciclo de 2 minutos. Cada ciclo de prueba comprendió un total de 8 ciclos de molienda, cada uno interrumpido con un período de enfriamiento de 2 minutos. Después de la ejecución de prueba, la pérdida de peso del disco de fibra también se determinó.

Tabla 4

Ejemplo	tamaño de cristal promedio (nm)	Dureza Hv (GPA)	prueba de molienda (40 N)		prueba de molienda (60 N)	
			eliminación de material (g)	relación g (%)	eliminación de material (g)	relación g (%)
1 (comparación)	250	20,2	137,6	100	230,7	100
2 (comparación)	170	21,9	145,9	104	227,2	106

Ejemplo	tamaño de cristal promedio (nm)	Dureza Hv (GPA)	prueba de molienda (40 N)		prueba de molienda (60 N)	
			eliminación de material (g)	relación g (%)	eliminación de material (g)	relación g (%)
3 (comparación)	175	22,4	126,2	92	220,1	103
4 (comparación)	175	23,8	131,4	98	212,6	102
5 (comparación)	140	24,4	128,5	92	209,3	98
6 (comparación)	200	20,9	124,4	87	198,4	89
7 (invención)	170	23,6	151,6	117	252,6	125
8 (invención)	190	23,2	148,0	118	283,3	142
9 (invención)	145	22,2	135,5	102	252,1	121

Una representación gráfica de las pruebas de molienda de algunos ejemplos seleccionados (1, 2, 7 y 8) se reproduce en la Figura 4. El ejemplo comparativo 1 se denomina Cubitron 321. El ejemplo comparativo 2 es un grano abrasivo de sol-gel dopado con 2,5 % en peso de zirconia que tiene la designación ZTA-SG2,5. Ejemplo 7, una partícula abrasiva similar a plaquetas según la presente invención que tiene la misma composición química que el ejemplo 2, se denomina como ZTA-SG2,5 (Placas). Ejemplo 8, una partícula abrasiva de acuerdo con la presente invención dopada con 5 % en peso de zirconia, denominada ZTA-SG5 (Placas).

La relación g se calcula de acuerdo con la ecuación (4), mediante la cual se hace una referencia directa al ejemplo comparativo 1:

$$(4) \quad \text{relación g} = 100 \times \frac{\text{eliminación de material (ZTA)} \times \text{pérdida por abrasión (Cubitron)}}{\text{pérdida por abrasión (ZTA)} \times \text{eliminación de material (Cubitron)}}$$

El gráfico demuestra claramente que, particularmente durante el primer ciclo de molienda, los ejemplos 7 y 8 de forma aleatoria similares a plaquetas muestran una tasa de eliminación de material significativamente mayor que las partículas sin forma, por lo que el ejemplo 8 dopado con 5 % en peso de zirconia permanece en un nivel alto durante toda la prueba. Otra ventaja es que, para todas las partículas dopadas de zirconio, la pérdida por abrasión medida es menor que para el ejemplo comparativo 1, en particular en condiciones de alta presión; por lo tanto, el ejemplo 8 revela una relación g del 142 %, lo que da como resultado un aumento del rendimiento de molienda del 42 %.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas, en donde dichas partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas
5 se basan en alúmina alfa, comprenden un cuerpo que tiene una primera superficie y una segunda superficie opuesta a la primera superficie, en donde ambas superficies están separadas por una pared lateral de forma aleatoria que tiene un espesor (T) entre 20 μm y 500 μm , y
10 tienen una estructura cristalina con un tamaño de cristal promedio entre 100 y 300 nm, donde el método comprende los pasos de
 - preparar una dispersión de α -alúmina hidratada en agua acidificada que comprende semillas de α -alúmina con un tamaño de partícula inferior a 300 nm;
 - 15 - gelificar la dispersión mediante la adición de disolución acuosa de sales de zirconio y magnesio;
 - formar el gel en una capa de espesor homogéneo mediante cualquier método conveniente, tal como extrusión, moldeado, prensado, extensión o recubrimiento;
 - secar el gel formado para obtener material precursor de granos abrasivos particulados;
 - triturar y cribar el material precursor de granos particulados para obtener partículas precursoras abrasivas de forma
20 aleatoria similares a plaquetas;
 - opcionalmente, calcinar las partículas precursoras de granos abrasivos; y
 - sinterizar las partículas precursoras de granos abrasivos a temperaturas inferiores a 1450 °C para obtener partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas.
- 25 2. El método de conformidad con la reivindicación 1, que comprende un paso adicional de trituración, cribado y/o clasificación de las partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas para obtener partículas abrasivas que tengan una relación de aspecto promedio inferior a 1,70, preferiblemente inferior a 1,60.
- 30 3. Partículas abrasivas de forma aleatoria similares a plaquetas sinterizadas obtenidas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde
las partículas abrasivas tienen una composición química que comprende entre el 1 % y el 20 % en peso de zirconia, en donde al menos el 50 % en peso de la zirconia está presente en la modificación tetragonal, y en donde
35 la estructura cristalina comprende una fase continua dominante de cristales de α -alúmina y una fase secundaria de cristales de zirconia orientados sustancialmente intergranulares, en donde el tamaño cristalino de los cristales de zirconia es inferior a 100 nm.
- 40 4. Las partículas abrasivas de conformidad con la reivindicación 3, caracterizadas porque la composición química comprende adicionalmente entre 0,5 % y 5 % en peso de MgO.
5. Las partículas abrasivas de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4, caracterizadas porque la composición química comprende entre 1 % y 10 % en peso de zirconia.
- 45 6. Las partículas abrasivas de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizadas porque al menos el 75 % en peso de la zirconia está presente en una modificación tetragonal.
7. Las partículas abrasivas de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizadas porque el tamaño de cristal promedio de los cristales de alúmina y zirconia es menor que 250 nm.
- 50 8. Las partículas abrasivas de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizadas porque las partículas abrasivas tienen una circularidad (C) según ISO 9276-6 (2006) superior a 0,60.
9. Las partículas abrasivas de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, caracterizadas porque las partículas abrasivas tienen una relación de aspecto (AR) entre 1,20 y 1,90, determinada mediante un microscopio óptico
55 STEMI SV6 (Carl Zeiss GmbH).
10. Las partículas abrasivas de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, caracterizadas porque la pared lateral de forma aleatoria tiene un espesor (T) entre 100 μm y 450 μm .
- 60 11. Las partículas abrasivas de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, caracterizadas porque las partículas abrasivas tienen una relación de aspecto inferior a 1,60, y/o porque las partículas abrasivas tienen una relación longitud-espesor en el rango de 2 a 10.

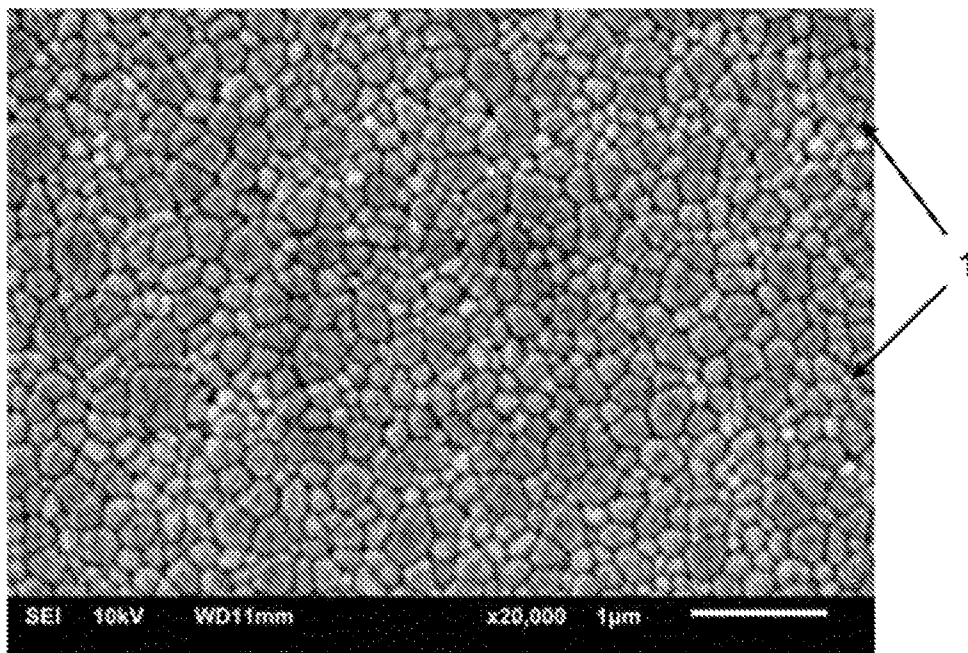
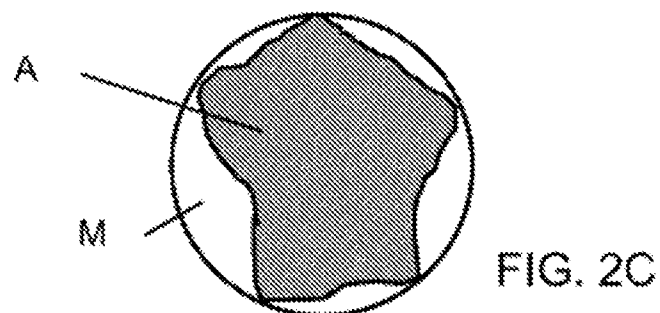
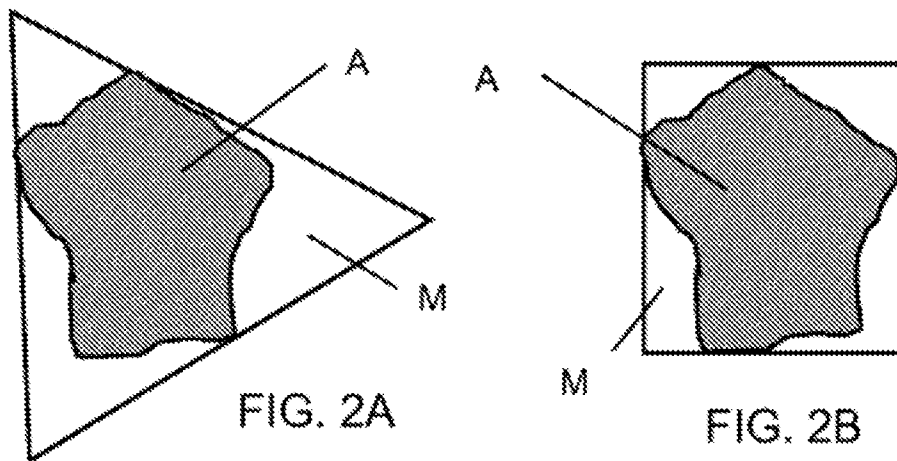


FIG. 1



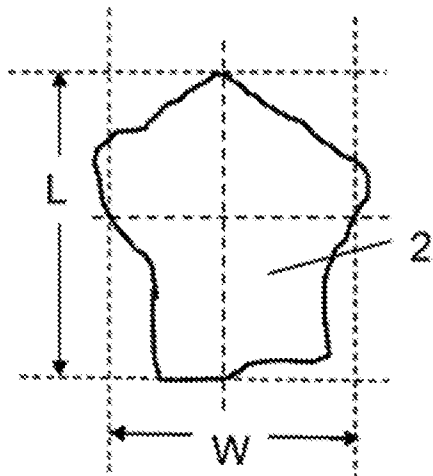


FIG. 3A

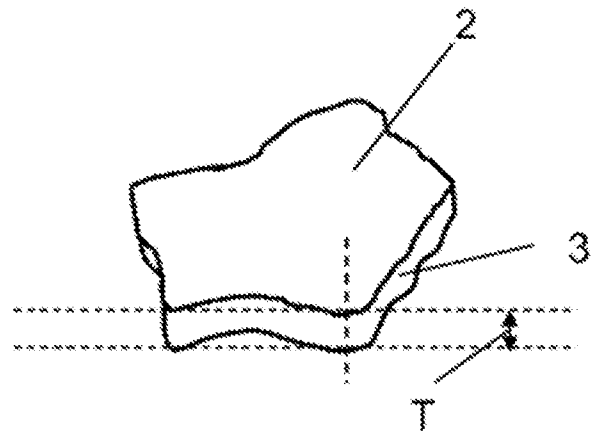


FIG. 3B

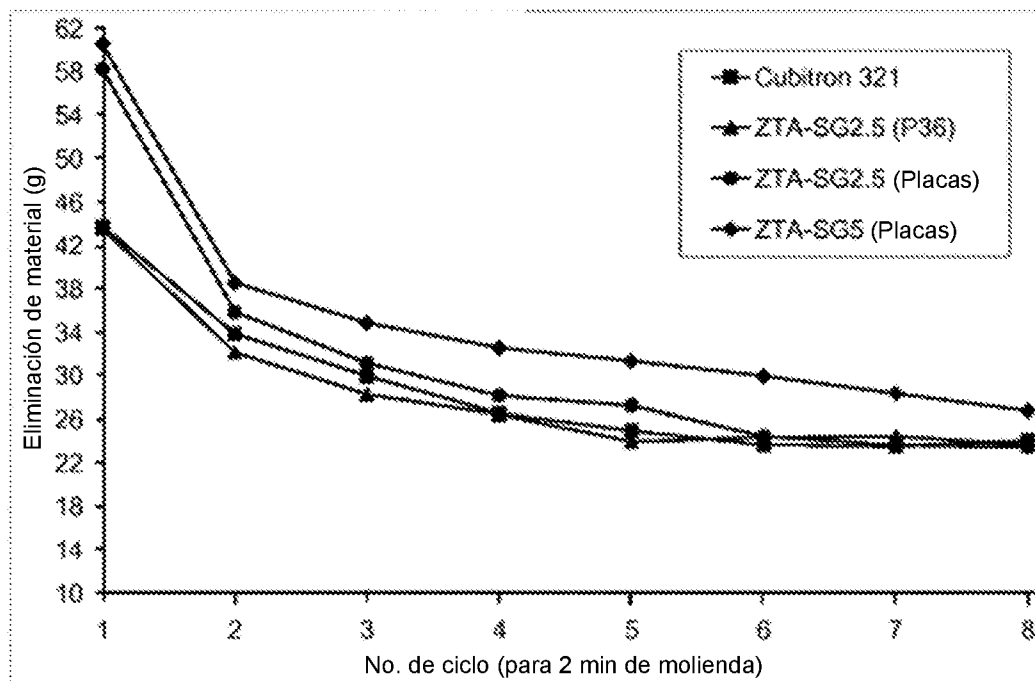


FIG. 4