

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 963 669**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/64** (2006.01)  
**C04B 35/48** (2006.01)  
**C04B 35/626** (2006.01)  
**C04B 35/63** (2006.01)  
**C04B 35/632** (2006.01)  
**B02C 17/20** (2006.01)  
**C04B 35/482** (2006.01)  
**C04B 35/488** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2018 PCT/EP2018/069519**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2019 WO19016270**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2018 E 18739565 (2)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023 EP 3655376**

54 Título: **Bolas sinterizadas de zircón**

30 Prioridad:

**20.07.2017 FR 1756893**

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

**01.04.2024**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET  
 D'ETUDES EUROPEEN (100.0%)  
 Tour Saint-Gobain, 12 place de l'Iris  
 92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**NONNET, EMMANUEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 963 669 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**

Bolas sinterizadas de zircón

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a bolas sinterizadas de zircón, a un procedimiento para fabricar estas bolas, y al uso de estas bolas como agentes de trituración, agentes de dispersión en un medio húmedo o para el tratamiento de superficies.

10

**Estado de la técnica**

Las industrias de pinturas, tintas, colorantes, lacas magnéticas, o compuestos agroquímicos utilizan por otro lado bolas para la dispersión y la homogeneización de componentes líquidos y sólidos.

15

La industria minera utiliza bolas para la trituración fina de materias eventualmente pretrituradas en seco mediante procedimientos tradicionales, en particular para la trituración fina de carbonato de calcio, de óxido de titanio, de yeso, de caolín y de mineral de hierro.

20

En el campo de la microtrituración, se conoce la arena con partículas redondeadas, las bolas de vidrio, las bolas de metal y las bolas de cerámica.

25

- La arena con partículas redondeadas, como la arena de OTTAWA, por ejemplo, es un producto natural y económico, pero no apto para trituradores modernos, presurizados y de gran caudal. En efecto, la arena es poco resistente, de baja densidad, de calidad variable y abrasiva para el material.

30

- Las bolas de vidrio, ampliamente utilizadas, tienen mejor resistencia, abrasividad más baja y una disponibilidad en una gama más amplia de diámetros.

30

- Las bolas de metal, en particular de acero, tienen una baja inercia con respecto a los productos tratados, lo que provoca en particular la contaminación de las cargas minerales y el agrisamiento de las pinturas, y una densidad demasiado elevada que requiere trituradores especiales. En particular, implican un alto consumo de energía, un calentamiento importante y un alto estrés mecánico del material.

35

- Las bolas de cerámica tienen mejor resistencia que las bolas de vidrio, una densidad más elevada y una excelente inercia química.

Las bolas tienen clásicamente un tamaño comprendido entre 0,005 y 10 mm.

40

Se puede distinguir:

45

- las bolas de cerámica fundidas, generalmente obtenidas por fusión de componentes cerámicos, formación de gotas esféricas a partir de la materia fundida, y después solidificación de dichas gotas, y
- las bolas de cerámica sinterizadas, obtenidas generalmente por conformación en frío de un polvo de cerámico y después una consolidación mediante cocción a alta temperatura.

50

A diferencia de las bolas sinterizadas, las bolas fundidas comprenden lo más frecuentemente una fase vítrea intergranular muy abundante que llena una red de granos cristalizados. Los problemas encontrados en sus aplicaciones respectivas por las bolas sinterizadas y las bolas fundidas, y las soluciones técnicas adoptadas para resolverlos, son, por lo tanto, generalmente diferentes. Por otro lado, debido a las importantes diferencias entre los procedimientos de fabricación, una composición desarrollada para fabricar una bola fundida no es a priori adaptada para fabricar una bola sinterizada, y viceversa.

55

Con el fin de atender a todos los mercados descritos anteriormente, las bolas deben tener simultáneamente una buena resistencia al desgaste y una masa volúmica elevada.

60

El documento WO2013/011436A1 describe partículas sinterizadas de zircón, en particular en forma de bolas, un procedimiento para fabricar estas bolas, y su uso como agentes de trituración, agentes de dispersión en un medio húmedo o para el tratamiento de superficies.

Un objetivo de la invención es proporcionar bolas que responden a estas limitaciones.

**Resumen de la invención**

La invención se refiere a una bola sinterizada que tiene:

- 5
  - o las fases cristalizadas siguientes, en porcentajes en masa en base a las fases cristalizadas y para un total de 100%:
    - o 25% ≤ zircón, o «Z<sub>1</sub>» ≤ 94%;
    - o 4% ≤ zirconia estabilizada + hafnia estabilizada, o «Z<sub>2</sub>» ≤ 61%;
    - 10 o zirconia monoclinica + hafnia monoclinica, o «Z<sub>3</sub>» ≤ 50%;
    - o corindón ≤ 57%;
    - o fases cristalizadas distintas Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> y corindón < 10%;
- 15
  - o la composición química siguiente, en porcentajes en masa en base a óxidos y para un total de 100%:
    - 33% ≤ ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>, o «Z<sub>4</sub>» ≤ 83,4%;
    - 20 HfO<sub>2</sub> ≤ 2%;
    - 10,6% ≤ SiO<sub>2</sub> ≤ 34,7%;
    - 25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 50%;
    - 0% ≤ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o «Z<sub>5</sub>»;
    - 0% ≤ CeO<sub>2</sub>, o «Z<sub>6</sub>»;
    - 30 0,3% ≤ CeO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 19%, mientras que
      - o (1) CeO<sub>2</sub> + 3,76\*Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 0,128\*Z, y
      - o (2) CeO<sub>2</sub> + 1,3\*Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 0,318\*Z,
      - 35 Con  $Z = Z_4 + Z_5 + Z_6 - (0,67 * Z_1 * (Z_4 + Z_5 + Z_6) / (0,67 * Z_1 + Z_2 + Z_3))$ ;
      - MgO ≤ 5%;
      - 40 CaO ≤ 2%;
      - óxidos distintos de ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, CeO<sub>2</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5,0%.

En una realización, la bola sinterizada tiene:

- 45
  - o las fases cristalizadas siguientes, en porcentajes en masa en base a las fases cristalizadas y para un total de 100%:
    - 50 o 31% ≤ zircón, o «Z<sub>1</sub>» ≤ 94%;
    - o 4% ≤ zirconia estabilizada + hafnia estabilizada, o «Z<sub>2</sub>» ≤ 61%;
    - o zirconia monoclinica + hafnia monoclinico, o «Z<sub>3</sub>» ≤ 50%;
    - 55 o corindón ≤ 40%;
    - o fases cristalizadas distintas Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> y corindón < 10%;
- 60
  - o la composición química siguiente, en porcentajes en masa en base a óxidos y para un total de 100%:
    - 37% ≤ ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>, o «Z<sub>4</sub>» ≤ 83,4%;
    - HfO<sub>2</sub> ≤ 2%;
    - 65 12,6% ≤ SiO<sub>2</sub> ≤ 34,7%;

$\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 35\%$ ;

$0\% \leq \text{Y}_2\text{O}_3$ , o «Z<sub>5</sub>»;

5  $0\% \leq \text{CeO}_2$ , o «Z<sub>6</sub>»;

$0,3\% \leq \text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 19\%$ , mientras que

10 (3)  $\text{CeO}_2 + 3,76 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \geq 0,128 \cdot Z$ , y

(4)  $\text{CeO}_2 + 1,3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 0,318 \cdot Z$ ,

Con  $Z = Z_4 + Z_5 + Z_6 - (0,67 \cdot Z_1 \cdot (Z_4 + Z_5 + Z_6) / (0,67 \cdot Z_1 + Z_2 + Z_3))$ ;

15  $\text{MgO} \leq 5\%$ ;

$\text{CaO} \leq 2\%$ ;

20 óxidos distintos de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3 < 5,0\%$ .

Como se verá con más detalle en el resto de la descripción, los inventores han descubierto, de manera inesperada, que esta combinación de características mejora considerablemente las propiedades de resistencia al desgaste confiriendo al mismo tiempo una masa volúmica elevada.

25 Las bolas sinterizadas según la invención son, por lo tanto, particularmente bien adaptadas para aplicaciones de dispersión en medio húmedo, microtrituración, intercambio térmico y tratamiento de superficies.

Una bola sinterizada según la invención también puede tener una o más de las siguientes características opcionales:

- 30
- el contenido de  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  es mayor o igual a 31%, preferentemente mayor que 35%, preferentemente mayor que 40%, preferentemente mayor que 45%, preferentemente mayor que 50%, y/o menor que 80%, preferentemente menor que 75%, preferentemente menor que 70%, en porcentajes en masa en base a los óxidos;
- 35
- el contenido de  $\text{SiO}_2$  es mayor o igual a 12,6%, preferentemente mayor que 14%, preferentemente mayor que 15%, y/o menor que 30%, preferentemente menor que 25%, en porcentajes en masa en base a los óxidos;
- 40
- la relación entre el contenido de  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  y el contenido de  $\text{SiO}_2$  es mayor que 1,2, preferentemente mayor que 1,5, preferentemente mayor que 2, preferentemente mayor que 2,2, preferentemente mayor que 2,5 y/o menor que 5, preferentemente menor que 4,5, preferentemente menor que 4, preferentemente menor que 3,5;
- 45
- el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es mayor que 5%, preferentemente mayor que 10%, y/o menor que 40%, preferentemente menor o igual a 35%, preferentemente menor que 30%, preferentemente menor que 25%, preferentemente menor que 20%, en porcentajes en masa en base a los óxidos. Ventajosamente, se mejora la densidad de la bola;
- 50
- el contenido de  $\text{MgO}$  es mayor que 0,1%, preferentemente mayor que 0,15%, o incluso mayor que 0,2%, o incluso mayor que 0,3%, y/o menor que 4%, preferentemente menor que 3%, preferentemente menor que 2%, preferentemente menor que 1,5%, preferentemente menor que 1%, en porcentajes en masa en base a los óxidos;
- 55
- el contenido de  $\text{CaO}$  es mayor que 0,1%, preferentemente mayor que 0,2%, preferentemente mayor que 0,3%, y/o menor que 1,5%, preferentemente menor que 1%, en porcentajes en masa en base a los óxidos;
- 60
- el contenido de  $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  es mayor que 0,65%, preferentemente mayor que 0,95%, preferentemente mayor que 1,3%, preferentemente mayor que 1,6%, preferentemente mayor que 1,95%, preferentemente mayor que 2,2%, preferentemente mayor que 3%, en porcentajes en masa en base a los óxidos;
- 65
- la composición química es tal que  $\text{CeO}_2 + 3,4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \geq 0,16 \cdot Z$ , preferiblemente  $\text{CeO}_2 + 2,89 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \geq 0,185 \cdot Z$ , preferiblemente  $\text{CeO}_2 + 2,39 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \geq 0,212 \cdot Z$ , preferiblemente  $\text{CeO}_2 + 1,84 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \geq 0,224 \cdot Z$ , preferiblemente  $\text{CeO}_2 + 1,76 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \geq 0,229 \cdot Z$ ;
  - el contenido de  $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  es menor que 15,5%, preferentemente menor que 14,3%, preferentemente menor que 11,6%, en porcentajes en masa en base a los óxidos;

## ES 2 963 669 T3

- la composición química es tal que  $CeO_2 + 1,4*Y_2O_3 \leq 0,259*Z$ ;
- 5 • en una realización preferida, el contenido de  $CeO_2$  es menor que 0,2%, preferentemente menor que 0,1%, preferentemente sustancialmente nulo;
- la composición química es tal que  $Y_2O_3 \geq 1,82*Z$ , preferiblemente  $Y_2O_3 \geq 3,44*Z$ , preferiblemente  $Y_2O_3 \geq 5,38*Z$ ;
- 10 • el contenido de óxidos distintos de  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  es menor que 4%, preferentemente menor que 3%, preferentemente menor que 2%, incluso menor que 1,5%, incluso menor que 1%, en porcentajes en masa en base a los óxidos. Preferentemente, el contenido de  $Na_2O$  es menor que 0,8%, preferentemente menor que 0,5%, preferentemente menor que 0,3%, preferentemente menor que 0,2% y/o el contenido de  $K_2O$  es menor que 0,8%, preferentemente menor que 0,5%, preferentemente menor que 0,3%, preferentemente menor que 0,2%;
- 15 • los óxidos distintos de  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  son impurezas;
- preferentemente, el contenido de óxido de una bola según la invención representa más de 99%, preferentemente más de 99,5%, preferentemente más de 99,9% y, más preferentemente aún, sustancialmente 100% de la masa total de dicha bola;
- 20 • el contenido de zircón (fase  $ZrSiO_4$ ), en porcentaje en masa en base a la cantidad total de fases cristalizadas, es mayor o igual a 31%, preferentemente mayor que 35%, preferentemente mayor que 40% y/o menor que 90%, preferentemente menor que 85%, preferentemente menor que 80%, preferentemente menor que 76%, preferentemente menor que 72%, preferentemente menor que 68%;
- 25 • el contenido de zirconia (fase  $ZrO_2$ ) + hafnia (fase  $HfO_2$ ) estabilizada, en porcentaje en masa en base a la cantidad total de fases cristalizadas, es mayor que 5%, preferentemente mayor que 8%, preferentemente mayor que 10%, preferentemente más de 12%, preferentemente mayor que 15%, preferentemente mayor que 18%, preferentemente mayor que 20%, preferentemente mayor que 24%, preferentemente mayor que 27% y/o menor que 55%, preferentemente menor que 50%, preferentemente menor que 47%;
- 30 • el contenido de zirconia (fase  $ZrO_2$ ) + hafnia (fase  $HfO_2$ ) monoclinica, en porcentaje en masa en base a la cantidad total de fases cristalizadas es menor que 45%, preferentemente menor que 40%, preferentemente menor que 35%, preferentemente menor que 30%, preferentemente menor que 25%, preferentemente menor que 20%, preferentemente menor que 15%, preferentemente menor que 10%, preferentemente menor que 5%, preferentemente sustancialmente nulo;
- 35 • el contenido de corindón (fase  $Al_2O_3$ ), en porcentaje en masa en base a la cantidad total de fases cristalizadas, es mayor que 5%, preferentemente mayor que 10% y/o menor que 50%, preferentemente menor o igual a 40%, preferentemente menor que 35%, preferentemente menor que 30%, preferentemente menor que 25%, preferentemente menor que 20%;
- 40 • el contenido de "otras fases cristalizadas", es decir, fases cristalizadas distintas del zircón, zirconia estabilizada, hafnia estabilizada, zirconia monoclinica, hafnia monoclinica y corindón, en porcentaje en masa en base a la cantidad total de fases cristalizadas, es menor que 8%, preferentemente menor que 6%, incluso menor que 5%, incluso menor que 4%;
- 45 • las "otras fases cristalizadas" son, en más de 90%, más de 95%, sustancialmente el 100% en masa, mullita y/o cristoballita;
- 50 • en una realización, el contenido de mullita no es detectable con el método de medida descrito para los ejemplos;
- 55 • la cantidad másica de fase amorfa, es decir vítrea, como porcentaje en masa con respecto a la masa de la bola es menor que 25%, preferentemente menor que 20%, preferentemente menor que 17%;
- 60 • la fase amorfa, expresada en forma de óxido, comprende  $MgO$  y  $SiO_2$ , y/o  $Y_2O_3$  y/o  $Al_2O_3$  y/o  $CaO$  y/o  $Na_2O$  y/o  $K_2O$  y/o  $P_2O_5$ ;
- la fase amorfa, expresada en forma de óxido, comprende  $MgO$  y  $SiO_2$  y  $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$  y  $Na_2O$  y  $K_2O$  y  $P_2O_5$ ;
- 65 • la porosidad total es menor que 6%, preferentemente menor que 5,5%, preferentemente menor que 5%, preferentemente menor que 4,5%, incluso menor que 4%, incluso menor que 3%, incluso menor que 2%;

- la bola sinterizada tiene un tamaño menor que 10 mm, preferentemente menor que 2,5 mm y/o mayor que 0,005 mm, preferentemente mayor que 0,5 mm;
- la bola sinterizada tiene una esfericidad mayor que 0,7, preferentemente mayor que 0,8, preferentemente mayor que 0,85, o incluso mayor que 0,9;
- la densidad de la bola sinterizada es mayor que 4,2 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente mayor que 4,3 g/cm<sup>3</sup>, incluso mayor que 4,4 g/cm<sup>3</sup> y/o menor que 4,9 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente menor que 4,8 g/cm<sup>3</sup>.

En una realización preferida, una bola sinterizada según la invención, preferida entre todas, tiene:

- las fases cristalizadas siguientes, en porcentajes en masa en base a las fases cristalizadas y para un total de 100%:
  - o 31% ≤ zircón ≤ 68%;
  - o 25% ≤ zirconia estabilizada + hafnia estabilizada ≤ 47%;
  - o zirconia monoclinica, hafnia monoclinica ≤ 5%;
  - o 4% ≤ corindón ≤ 25%;
  - o fases cristalizadas distintas del zircón, zirconia estabilizada, hafnia estabilizada, zirconia monoclinica, hafnia monoclinica y corindón < 5%;
- la composición química siguiente, en porcentajes en masa en base a óxidos y para un total de 100%:
  - 50% ≤ ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub> ≤ 70%;
  - HfO<sub>2</sub> ≤ 2%;
  - 15% ≤ SiO<sub>2</sub> ≤ 25%;
  - 5% ≤ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 20%;
  - 3% ≤ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 8,3%;
  - CeO<sub>2</sub> ≤ 0,1%;
  - 0,1% ≤ MgO ≤ 1%;
  - 0,3% ≤ CaO ≤ 1%;
  - menos de 3% de óxidos distintos de ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, CeO<sub>2</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En esta realización, la bola sinterizada tiene preferentemente,

- menos de 25% de fase amorfa en base a la masa de la bola, y
- una porosidad total menor o igual a 6%.

Preferentemente, el contenido de CeO<sub>2</sub> es sustancialmente nulo.

La invención se refiere también a un polvo de bolas que comprende más de 90%, preferentemente más de 95%, preferentemente sustancialmente 100%, en porcentajes en masa, de bolas según la invención.

La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de bolas sinterizadas según la invención que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- a) opcionalmente, triturar uno o más polvos de materias primas, preferentemente mediante co-trituración, y dosificar dichos polvos de materias primas opcionalmente trituradas,

de manera a obtener una mezcla de partículas que tiene un tamaño medio menor que 0,6  $\mu\text{m}$ , y una composición adaptada para obtener, al final de la etapa g), bolas sinterizadas que tienen una composición conforme a la de una bola sinterizada según la invención,

5 la mezcla de partículas que comprende partículas de zircón, partículas de zirconia estabilizada y partículas de un vidrio que contiene MgO y/o SiO<sub>2</sub>, y/o partículas de una cerámica de vidrio que contiene MgO y/o partículas de un compuesto que comprende MgO y SiO<sub>2</sub>, y/o polvos de precursores de estos óxidos,

10 b) opcionalmente, secar dicha mezcla de partículas,

c) preparar una carga inicial a partir de dicha mezcla de partículas, opcionalmente secada,

15 d) conformar la carga inicial en forma de bolas en bruto,

e) opcionalmente, lavar,

f) opcionalmente, secar,

20 g) sinterizar a una temperatura de sinterización mayor que 1330°C y menor que 1450°C de manera a obtener bolas sinterizadas.

La invención se refiere finalmente al uso de un polvo de bolas según la invención, en particular fabricadas según un procedimiento según la invención, como agente de trituración; agentes de dispersión en medio húmedo; agentes de sostenimiento, "propping agents" en inglés, en particular para impedir el cierre de fracturas geológicas profundas creadas en las paredes de un pozo de extracción, en particular de petróleo; agentes de intercambio térmico, por ejemplo para lecho fluidizado; o para el tratamiento de superficies.

### Definiciones

30 • Una suma de contenidos de óxidos o de fases cristalizadas (es decir, una fórmula en la que estos contenidos están unidos por el signo "+") no implica que los dos óxidos o fases cristalizadas unidos por este signo "+" estén necesariamente presentes simultáneamente.

35 • Por "partícula" se entiende un producto sólido individualizado en un polvo.

• Se denomina "sinterización" la consolidación mediante tratamiento térmico a más de 1100°C de una partícula en bruto (aglomerado granular), con eventualmente una fusión, parcial o total, de algunos de sus constituyentes (pero no de todos sus constituyentes).

40 • Por "bola", se entiende una partícula que presenta una esfericidad, es decir una relación entre su diámetro más pequeño de Ferret y su más grande diámetro de Ferret, mayor que 0,6, sea cual sea la manera por la que se haya obtenido esta esfericidad.

45 Preferentemente, las bolas según la invención tienen una esfericidad mayor que 0,7.

• Se denomina "tamaño" de una bola a su diámetro más pequeño de Ferret.

50 • Se denomina "tamaño medio" de un polvo de partículas de materia prima, generalmente anotada D<sub>50</sub>, el tamaño que divide las partículas de este polvo en una primera y una segunda poblaciones iguales en masa, comprendiendo estas primeras y segundas poblaciones únicamente partículas que tienen un tamaño mayor, o menor respectivamente, que el tamaño medio. El tamaño medio se puede determinar, por ejemplo, con la ayuda de un granulómetro láser.

55 • Por "bola sinterizada" se entiende una bola sólida obtenida por sinterización de una bola en bruto.

60 • Por "impurezas" se entienden los componentes inevitables, necesariamente introducidos con las materias primas. En particular, en una realización, los compuestos que pertenecen al grupo de los óxidos, nitruros, oxinitruros, carburos, oxicarburos, carbonitruros de sodio y otros alcalinos, hierro, vanadio y cromo son impurezas. Como ejemplos se pueden citar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o TiO<sub>2</sub>. El carbono residual forma parte de las impurezas en la composición de las partículas según la invención.

65 • Cuando se hace referencia a ZrO<sub>2</sub> o a (ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub>), se debe entender ZrO<sub>2</sub> y menos de 2% de HfO<sub>2</sub>, en porcentaje en masa en base a ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub>. En efecto, un poco de HfO<sub>2</sub>, químicamente inseparable de ZrO<sub>2</sub> y que presenta propiedades parecidas, está siempre presente de forma natural en las fuentes de ZrO<sub>2</sub> en

contenidos generalmente inferiores a 2%, en porcentaje en masa con base a  $ZrO_2+HfO_2$ . El óxido de hafnio no se considera como una impureza.

- 5
- Por "precursor" de un óxido, se entiende un constituyente capaz de proporcionar dicho óxido durante la fabricación de una bola según la invención.
  - Por "zirconia estabilizada" se entiende una zirconia que tiene una forma cristalográfica cuadrática y/o cúbica.

10 Para más claridad, se usan los términos « $ZrO_2$ », « $HfO_2$ », « $SiO_2$ » y « $Al_2O_3$ » para designar los contenidos de estos óxidos en la composición, y "zirconia", "hafnia" y "corindón" para designar fases cristalizadas de estos óxidos que consisten en  $ZrO_2$ , de  $HfO_2$ , de  $SiO_2$  y de  $Al_2O_3$ , respectivamente. Estos óxidos pueden no obstante estar presentes también en otras fases. En particular,  $ZrO_2$  y  $SiO_2$  pueden estar presentes en forma de zircón ( $ZrSiO_4$ ).

15 Todos los porcentajes de la presente descripción son porcentajes en masa en base a óxidos, salvo que se indique lo contrario.

Todas las características de las bolas se pueden medir según los protocolos descritos para los ejemplos.

20 Las expresiones "que contiene un", "que consta de un" o "que comprende un" deben interpretarse de manera amplia y no limitativa, salvo que se indique lo contrario.

### **Descripción detallada**

25 Para fabricar bolas sinterizadas según la invención, se puede proceder según las etapas a) a g) descritas anteriormente y detalladas a continuación.

30 En la etapa a), los polvos de materias primas se pueden triturar individualmente o, preferentemente, co-triturar, si su mezcla en proporciones adecuadas para la fabricación de bolas según la invención no conduce a una mezcla de partículas que tiene un tamaño medio menor que  $0,6\ \mu m$ . Esta trituración puede ser una trituración húmeda.

Preferentemente, la trituración o co-trituración se lleva a cabo de manera que el tamaño medio de dicha mezcla de partículas sea menor que  $0,5\ \mu m$ , preferentemente menor que  $0,4\ \mu m$ .

35 Preferentemente, los polvos usados, en particular los polvos de zircón  $ZrSiO_4$ , de zirconia estabilizada  $ZrO_2$ , opcionalmente de alúmina  $Al_2O_3$ , de vidrio que contiene MgO y/o  $SiO_2$  y/o vitrocerámica que contiene MgO y/o compuesto que contiene MgO y  $SiO_2$ , tiene, cada uno, un tamaño medio menor que  $5\ \mu m$ , incluso menor que  $3\ \mu m$ , menor que  $1\ \mu m$ , menor que  $0,7\ \mu m$ , preferentemente menor que  $0,6\ \mu m$ , preferentemente menor que  $0,5\ \mu m$ , incluso menor que  $0,4\ \mu m$ . Ventajosamente, cuando cada uno de estos polvos tiene un tamaño medio menor que  $0,6\ \mu m$ , preferentemente menor que  $0,5\ \mu m$ , incluso menor que  $0,4\ \mu m$ , la trituración es opcional.

40 En un procedimiento según la invención, la mezcla de partículas comprende polvos de zircón  $ZrSiO_4$ , de zirconia estabilizada  $ZrO_2$ , de vidrio que contiene MgO y/o  $SiO_2$ , y/o de vitrocerámica que contiene MgO, y/o de un compuesto que comprende MgO y  $SiO_2$ , y opcionalmente un polvo de alúmina  $Al_2O_3$ .

45 Estos polvos también pueden ser sustituidos, al menos parcialmente, por polvos de precursores de estos óxidos, introducidos en cantidades equivalentes.

50 Preferentemente, el polvo de zircón utilizado tiene un área específica, calculada mediante el método BET, mayor que  $5\ m^2/g$ , preferentemente mayor que  $8\ m^2/g$ , preferentemente mayor que  $10\ m^2/g$ , y/o menor que  $30\ m^2/g$ . Ventajosamente, se facilita la trituración en la etapa a), generalmente en suspensión. Además, se puede reducir la temperatura de sinterización en la etapa f).

55 Preferentemente, el polvo de zirconia estabilizada utilizado tiene un área específica, calculada mediante el método BET, mayor que  $0,5\ m^2/g$ , preferentemente mayor que  $1\ m^2/g$ , preferentemente mayor que  $1,5\ m^2/g$ , y/o menor que  $20\ m^2/g$ , preferentemente menor que  $18\ m^2/g$ , preferentemente menor que  $15\ m^2/g$ . Ventajosamente, se facilita la trituración en la etapa a), generalmente en suspensión. Además, se puede reducir la temperatura de sinterización en la etapa f).

60 Preferentemente, el polvo de alúmina usado tiene un tamaño medio menor que  $7\ \mu m$ , preferentemente menor que  $6\ \mu m$ , incluso menor que  $3\ \mu m$ , incluso menor que  $2\ \mu m$ , incluso menor que  $1,5\ \mu m$ .

65 En la etapa b), opcional, los polvos de materias primas trituradas se secan, por ejemplo, en un horno o mediante atomización, en particular si se obtuvieron mediante trituración húmeda. Preferentemente, la temperatura y/o la duración de la etapa de secado se adaptan de manera que la humedad residual de los polvos de materias primas sea menor que 2%, incluso menor que 1,5%.

En la etapa c), se prepara una carga inicial, preferentemente a temperatura ambiente.

5 La carga inicial contiene un polvo de zircón, es decir partículas de  $ZrSiO_4$ , en una cantidad mayor que 35%, preferentemente mayor que 40%, y/o menor que 94%, preferentemente menor que 90%, preferentemente menor que 85% preferentemente menor que 80%, preferentemente menor que 76%, preferentemente menor que 72%, preferentemente menor que 68% en masa en base a la masa de la carga inicial.

10 La carga inicial contiene un polvo de partículas que comprenden simultáneamente  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , et  $Y_2O_3$  y  $CeO_2$  en una cantidad capaz de estabilizar la zirconia, preferentemente en una mezcla íntima, preferentemente partículas de zirconia estabilizada, es decir partículas de  $ZrO_2$  estabilizadas con  $Y_2O_3$  y/o  $CeO_2$ , en una cantidad mayor que 5%, preferentemente mayor que 10%, preferentemente mayor que 15%, preferentemente mayor que 20%, preferentemente mayor que 25%, y/o menor que 60%, preferentemente menor que 55%, preferentemente menor que 50%, en masa en base a la masa de la carga inicial.

15 Preferiblemente, el polvo de zirconia estabilizada es un polvo de zirconia estabilizada con  $Y_2O_3$  y que no contiene sustancialmente  $CeO_2$ .

20 Preferentemente, el polvo de zirconia estabilizada se estabiliza en forma cristalográfica cúbica. De manera sorprendente, los inventores han descubierto que la resistencia al desgaste de las bolas mejora considerablemente.

En una realización preferida, el polvo de zirconia estabilizada es un polvo de zirconia estabilizada en forma cristalográfica cúbica con la ayuda de  $Y_2O_3$  y no contiene sustancialmente  $CeO_2$ . En dicha realización, el contenido molar de  $Y_2O_3$  está comprendido entre 7,5% en mol y 11% en mol, en base al contenido total de  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  y  $CeO_2$ .

25 En una segunda realización preferida, la carga inicial contiene un polvo de alúmina, es decir partículas de  $Al_2O_3$ , en una cantidad mayor que 5%, preferentemente mayor que 10%, y/o menor que 45%, preferentemente menor que 35%, preferentemente menor que 30%, preferentemente menor que 25%, preferentemente menor que 20%, en masa en base a la masa de la carga inicial. Preferentemente, dicho polvo de alúmina es un polvo de alúmina reactiva y/o un polvo de alúmina calcinada y/o un polvo de alúmina de transición. Preferentemente, dicho polvo de alúmina es un  
30 polvo de alúmina reactiva.

35 En una tercera realización, la carga inicial comprende un polvo de sílice, es decir partículas de  $SiO_2$ , en una cantidad preferentemente mayor que 0,5%, preferentemente mayor que 1%, y/o menor que 6%, preferentemente menor que 5% preferentemente menor que 4%, preferentemente menor que 3%, preferentemente menor que 2%, como porcentaje en masa en base a la masa de la carga inicial.

40 El polvo de vidrio que contiene  $MgO$  y/o  $SiO_2$ , y/o el polvo de vitrocerámica que contiene  $MgO$  contienen preferentemente más de 40%, preferentemente más de 50%, incluso más de 60%, incluso más de 70%, o incluso más de 80% en masa de sílice.

El compuesto que comprende  $MgO$  y  $SiO_2$  también comprende preferentemente  $Al_2O_3$ . Preferentemente, dicho compuesto se escoge entre talco, cordierita y sus mezclas. Preferentemente, dicho compuesto es cordierita.

45 En una cuarta realización, la carga inicial contiene cordierita en una cantidad preferentemente mayor que 0,5%, preferentemente mayor que 1%, preferentemente mayor que 1,5% y/o menor que 15%, preferentemente menor que 10%, preferentemente menor que 8%, preferentemente menor que 6%, preferentemente menor que 5%, preferentemente menor que 4%, preferentemente menor que 3%, en porcentaje en peso en base a la masa de la carga inicial.

50 En una quinta realización, la carga de partida contiene una arcilla, preferentemente en una cantidad mayor que 0,5%, preferentemente mayor que 1%, preferentemente mayor que 1,5% y/o menor que 5%, preferentemente menor que 4%, preferentemente menor que 3%.

55 En una realización, se combinan las realizaciones primera a quinta descritas inmediatamente antes.

Los polvos que aportan los óxidos o los precursores se escogen preferentemente de manera que el contenido total en óxidos distintos de  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $CeO_2$  y  $Y_2O_3$  sea menor que 5%, en porcentaje en masa en base a los óxidos.

60 Preferentemente, ninguna materia prima distinta de polvos de zircón  $ZrSiO_4$ , zirconia estabilizada  $ZrO_2$ , opcionalmente alúmina  $Al_2O_3$ , vidrio que contiene  $MgO$  y/o  $SiO_2$ , y/o vitrocerámica que contiene  $MgO$ , y/o compuesto que comprende  $MgO$  y  $SiO_2$  no se introduce voluntariamente en la carga inicial, siendo los demás óxidos presentes impurezas.

65 La carga inicial también puede comprender un disolvente, preferentemente agua, cuya cantidad se adapta al método de conformación de la etapa d).

Como es bien conocido por el experto en la técnica, la carga inicial se adapta al procedimiento de conformación de la etapa d).

5 La conformación puede resultar en particular de un procedimiento de gelificación. Para ello, se añade a la carga inicial un disolvente, preferentemente agua, de manera a formar una suspensión.

La suspensión tiene preferentemente un contenido en masa de materia seca comprendido entre 50 y 70%.

10 La suspensión también puede comprender uno o más de los siguientes constituyentes:

- un dispersante, a razón de 0 a 10%, en porcentaje en peso en base a la materia seca;
- un modificador de la tensión superficial, a razón de 0 a 3%, en porcentaje en masa en base a la materia seca;
- 15 • un agente gelificante, o "agente de gelificación", a razón de 0 a 2%, en porcentaje en peso en base a la materia seca.

20 Los dispersantes, modificadores de la tensión superficial y agentes gelificantes son bien conocidos por el experto en la técnica.

Como ejemplos, se pueden citar,

- como dispersantes, la familia de los polimetacrilatos de sodio o de amonio, la familia de los poliácridatos de sodio o de amonio, la familia de los citratos, por ejemplo de amonio, la familia de los fosfatos de sodio, y la familia de los ésteres de ácido carbónico;
- 25 • como modificadores de la tensión superficial, los disolventes orgánicos tales como alcoholes alifáticos;
- como agentes gelificantes, los polisacáridos naturales.

30 Los polvos de óxidos y/o precursores se añaden preferentemente a una mezcla de agua y dispersantes/desfloculantes en un triturador de bolas. Después de agitar, se añade agua en la que previamente se ha disuelto un agente gelificante de manera a obtener una suspensión.

35 Si la conformación resulta de una extrusión, se pueden añadir polímeros termoplásticos o polímeros termoendurecibles a la carga inicial.

40 En la etapa d), se puede implementar cualquier procedimiento convencional de conformación conocido para la fabricación de bolas sinterizadas.

Entre estos procedimientos, se pueden citar:

- los procedimientos de granulación, que usan, por ejemplo, granuladores, granuladores de lecho fluidizado, o discos de granulación,
- 45 • los procedimientos de gelificación,
- los procedimientos de moldeo por inyección o extrusión, y
- 50 • los procedimientos de prensado.

55 En un procedimiento de gelificación, se obtienen gotas de la suspensión descrita anteriormente haciendo fluir la suspensión a través de un orificio calibrado. Las gotas que salen del orificio caen en un baño de disolución de gelificación (electrolito adaptado para reaccionar con el agente gelificante) en el que endurecen después de recuperar una forma sustancialmente esférica.

En la etapa e), opcional, se lavan las bolas en bruto obtenidas durante la etapa anterior, por ejemplo con agua.

60 En la etapa f), opcional, se secan las bolas en bruto, eventualmente lavadas, por ejemplo en un horno.

En la etapa g), se sinterizan las bolas en bruto, eventualmente lavadas y/o secadas. Preferentemente, la sinterización se lleva a cabo bajo aire, preferentemente en un horno eléctrico, preferentemente a presión atmosférica.

65 La sinterización en la etapa g) se lleva a cabo a una temperatura mayor que 1330°C, preferentemente mayor que 1340°C, preferentemente mayor que 1350°C, preferentemente mayor que 1360°C, preferentemente mayor que

1370°C, y menor que 1450°C, preferentemente menor que 1430°C, preferentemente menor que 1410°C, preferentemente menor que 1400°C, preferentemente menor que 1390°C. Una temperatura de sinterización igual a 1375°C es muy adecuada. Una temperatura de sinterización menor que 1330°C no permite obtener una partícula que tenga una porosidad total menor o igual a 6%. Por el contrario, una temperatura de sinterización mayor que 1450°C provoca una disociación demasiado importante del zircón, lo que es perjudicial para la resistencia al desgaste.

Preferentemente, la duración de la sinterización está comprendida entre 2 y 5 horas. Una duración de sinterización igual a 4 horas es muy adecuada.

Las bolas sinterizadas obtenidas tienen preferentemente un diámetro más pequeño mayor que 0,005 mm, preferentemente mayor que 0,5 mm y menor que 10 mm, preferentemente menor que 2,5 mm.

Si no se respetan las relaciones (1) y (2), no se mejora la resistencia al desgaste. Estas relaciones permiten definir una condición sobre la cantidad total de  $\text{CeO}_2$  y de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en función de la cantidad de  $\text{ZrO}_2$  aportada de manera sustancial exclusivamente por la zirconia estabilizada.

Así, la relación (1) expresa que  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  están presentes en una cantidad adecuada para estabilizar teóricamente toda la zirconia presente, y la relación (2) expresa la ausencia de compuestos diferentes de la zirconia estabilizada y que comprenden, en forma de óxido, circonio e itrio, o que comprende, en forma de óxido, circonio y cerio.

Las bolas sinterizadas según la invención son particularmente bien adecuadas como agentes de trituración o como agentes de dispersión en un medio húmedo, así como para el tratamiento de superficies. La invención se refiere por lo tanto también al uso de un polvo de bolas según la invención, o de bolas fabricadas según un procedimiento según la invención, como agente de trituración, o agente de dispersión en un medio húmedo.

Las propiedades de las bolas según la invención, en particular su resistencia mecánica, su densidad, así como su facilidad de obtención, las hacen adecuadas para otras aplicaciones, en particular como agentes de sostenimiento o de intercambio térmico, o también para el tratamiento de superficies (en particular mediante proyección de las bolas según la invención).

La invención se refiere por lo tanto también a un dispositivo escogido de una suspensión, un triturador, un dispositivo de tratamiento de superficies y un intercambiador térmico, comprendiendo dicho dispositivo un polvo de bolas según la invención.

### **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos no limitantes se dan con el objetivo de ilustrar la invención.

### **Protocolos de medida**

Se usaron los siguientes métodos para determinar algunas propiedades de diferentes mezclas de bolas sinterizadas. Permiten una excelente simulación del comportamiento real en servicio en la aplicación de microtrituración.

Para determinar la esfericidad de una bola, se miden los diámetros más pequeño y más grande de Ferret en un Camsizer XT comercializado por la compañía Horiba.

Para determinar la resistencia al desgaste denominada "planetaria", se pesan 20 ml (volumen medido con una probeta graduada) de bolas a ensayar con un tamaño comprendido entre 1,6 y 2,0 mm (masa  $m_0$ ), y se introducen en uno de los 4 cuencos revestidos con alúmina sinterizada densa, con una capacidad de 125 ml, de un triturador planetario rápido de tipo PM400 de RETSCH. Se añaden en el mismo cuenco que ya contiene las bolas 2,2 g de carburo de silicio de marca Presi (que tiene un tamaño promedio D50 de 23  $\mu\text{m}$ ) y 40 ml de agua. El cuenco se cierra y se pone en rotación (movimiento planetario) a 400 rpm con inversión del sentido de rotación cada minuto durante 1h30. A continuación, se lava el contenido del cuenco sobre un tamiz de 100  $\mu\text{m}$  de manera a eliminar los restos de carburo de silicio, así como el material arrancado debido al desgaste durante la trituración. Después de tamizar a través de un tamiz de 100  $\mu\text{m}$ , las bolas se secan en un horno a 100°C durante 3 h y después se pesan (masa  $m_1$ ). Dichas bolas (masa  $m_1$ ) se vuelven a introducir en uno de los cuencos con una suspensión de SiC (misma concentración y cantidad que anteriormente) y se someten a un nuevo ciclo de trituración, idéntico al anterior. A continuación, se lava el contenido del cuenco sobre un tamiz de 100  $\mu\text{m}$  de manera a eliminar los restos de carburo de silicio, así como el material arrancado debido al desgaste durante la trituración. Después de tamizar a través de un tamiz de 100  $\mu\text{m}$ , las bolas se secan en un horno a 100°C durante 3 h y después se pesan (masa  $m_2$ ). Dichas bolas (masa  $m_2$ ) se vuelven a introducir en uno de los cuencos con una suspensión de SiC (misma concentración y cantidad que anteriormente) y se someten a un nuevo ciclo de trituración, idéntico al anterior. A continuación, se lava el contenido del cuenco sobre un tamiz de 100  $\mu\text{m}$  de manera a eliminar los restos de carburo de silicio, así como el material arrancado debido al desgaste durante la trituración. Después de tamizar a través de un tamiz de 100  $\mu\text{m}$ , las bolas se secan en un horno a 100°C durante 3 h y después se pesan (masa  $m_3$ ).

El desgaste planetario (UP) se expresa en porcentaje (%) y es igual a la pérdida de masa de las bolas reducida a la masa inicial de las bolas, es decir:  $100(m_0 - m_3) / (m_0)$ ; el resultado UP se da en la tabla 1.

5 Se considera que los resultados son particularmente satisfactorios si los productos tienen una mejora de la resistencia al desgaste planetario (UP) de al menos 15% con respecto a la del Ejemplo 1, ejemplo de referencia.

10 La cuantificación de las fases cristalizadas presentes en las bolas sinterizadas según la invención se lleva a cabo a partir de muestras de bolas pulidas preparadas según el siguiente método: para cada uno de los ejemplos, una monocapa sustancialmente continua de bolas que tienen un tamaño comprendido entre 1,6 y 2 mm, está parcialmente mezclada en resina acrílica, a una temperatura igual a 180°C.

El diámetro exterior del bloque de resina que contiene las bolas es igual a 25 mm.

15 El bloque se pule con la ayuda de un papel abrasivo que tiene un tamaño de grano igual a 65  $\mu\text{m}$ , hasta que se pueda observar claramente el centro de las bolas. El bloque se pule entonces más finamente, realizándose la penúltima etapa de pulido con una preparación de diamante Mecaprex LD32-E de 1  $\mu\text{m}$  comercializada por la compañía PRESI, y llevándose a cabo la última etapa de pulido con la ayuda de una disolución de sílice coloidal de 0,04  $\mu\text{m}$ .

20 Las fases cristalizadas presentes en las bolas sinterizadas según la invención se miden por difracción de rayos X, por ejemplo mediante un dispositivo del tipo difractómetro X'Pert PRO de la compañía Panalytical provisto de un tubo DX de cobre. La adquisición del diagrama de difracción se lleva a cabo desde este equipo, en un rango angular  $2\theta$  comprendido entre 5° y 80°, con un paso de 0,017°, y un tiempo de conteo de 150s/paso. La óptica frontal comprende una ranura de divergencia programable usada fija de 1/4°, ranuras de Soller de 0,04 rad, una máscara igual a 10 mm y una ranura antidifusión fija de 1/2°. La muestra está en rotación sobre sí misma con el fin de limitar las orientaciones preferenciales. La óptica trasera comprende una ranura antidifusión programable usada fija de 1/4°, una ranura de Soller de 0,04 rad y un filtro de Ni.

25 Los diagramas de difracción se analizaron entonces cualitativamente con la ayuda del software EVA y la base de datos ICDD2016.

30 Una vez puestas en evidencia las fases presentes, los diagramas de difracción se analizaron cuantitativamente con el software High Score Plus por afinamiento Rietveld según la siguiente estrategia:

- 35 • Se lleva a cabo un afinamiento de la señal de fondo con la ayuda de la función "treatment", "determine background" con las siguientes opciones: "bending factor" igual a 0 y "granularity" igual a 40. Cabe señalar que si se forma un halo inducido por la resina se observa, es posible trazar manualmente la línea de base punto por punto;
- 40 • Clásicamente, se seleccionan las fichas ICDD de las fases presentes puestas en evidencia y cuantificables, y por lo tanto se tienen en cuenta en el afinamiento;
- 45 • Se lleva a cabo entonces un afinamiento automático cabo seleccionando la señal de fondo previamente determinada "use available background" y seleccionando el modo "automatic: option phase fit-default Rietveld";
- 50 • Se lleva a cabo entonces simultáneamente un afinamiento manual del parámetro "B overall" de todas las fases seleccionadas;
- Finalmente, se lleva a cabo un afinamiento manual simultáneo del parámetro W de Caglioti de las fases de zirconia cuadrática y zirconia cúbica si la función automática no lo ha efectuado. En este caso, se selecciona "W" para dichas fases de zirconia y se vuelve a realizar el afinamiento. Los resultados sólo se conservan si el parámetro "Goodness of fit" del segundo afinamiento es menor que el del primer afinamiento.

55 La cantidad de fase amorfa presente en las bolas sinterizadas según la invención se mide por difracción X, por ejemplo mediante un dispositivo del tipo difractómetro X'Pert PRO de la compañía Panalytical provisto de un tubo DX de cobre. La adquisición del diagrama de difracción se lleva a cabo mediante este dispositivo, del mismo modo que para la determinación de las fases cristalizadas presentes en las bolas, presentándose la muestra analizada en forma de polvo. El método aplicado consiste en la adición de una cantidad conocida de un patrón totalmente cristalizado, en este caso un polvo de óxido de zinc, ZnO en una cantidad igual a 20%, en base a la masa de óxido de zinc y de una muestra de bolas sinterizadas trituradas según la invención. El tamaño máximo del polvo de óxido de zinc es igual a 1  $\mu\text{m}$  y las bolas según la invención se trituran para obtener un polvo que tiene un tamaño máximo menor que 40  $\mu\text{m}$ .

65 El tamaño máximo de partícula de ZnO se ingresa en el software High Score Plus de manera a limitar los efectos de la microabsorción.

La tasa de fase amorfa, en porcentaje, se calcula mediante la siguiente fórmula, siendo  $Q_{ZnO}$  la cantidad de ZnO determinada a partir del diagrama de difracción:

$$\text{Tasa de fase amorfa} = 100 \cdot \left( \frac{100}{100-20} \right) \cdot \left( 1 - \frac{20}{Q_{ZnO}} \right).$$

Por ejemplo, si  $Q_{ZnO}$  es igual a 22%, entonces la tasa de fase amorfa es igual a  $100 \cdot \left( \frac{100}{100-20} \right) \cdot \left( 1 - \frac{20}{22} \right) = 11,4\%$ .

La porosidad total, en %, se evalúa mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Porosidad total} = 100 \cdot \left( 1 - \frac{d_{\text{bolas}}}{d_{\text{bolas trituradas}}} \right), \text{ con}$$

- $d_{\text{bolas}}$ , la densidad sobre bolas sin triturar obtenida mediante un picnómetro de helio (AccuPyc 1330 de la compañía Micromeritics®), según un método basado en la medida del volumen de helio desplazado, y
- $d_{\text{bolas trituradas}}$  es la densidad del polvo que proviene de la trituración de las bolas realizada con un triturador en seco de tipo anular de marca Aurec durante 40 s y seguido de un tamizado para mantener para la medida únicamente el polvo que pasa por un tamiz de 160  $\mu\text{m}$ .

### **Protocolo de fabricación**

Se prepararon bolas sinterizadas a partir de:

- un polvo de zircón, que tiene un área específica del orden de 8  $\text{m}^2/\text{g}$ , un tamaño promedio igual a 1,5  $\mu\text{m}$  y un contenido total en óxidos distintos de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  igual a 1,1%,
- un polvo de cordierita con una pureza mayor que 95% y un tamaño promedio menor que 63  $\mu\text{m}$ ,
- un polvo de arcilla con un tamaño promedio menor que 53  $\mu\text{m}$ , que tiene una pérdida por calcinación a 1000°C comprendida entre 10% y 15% y que tiene un contenido total de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  mayor que 82%,
- un polvo de sílice con una pureza mayor que 98,5% y que tiene un tamaño promedio igual a 1,5  $\mu\text{m}$  y, en función los ejemplos realizados,
- un polvo de alúmina con una pureza igual a 99,5% y un tamaño promedio menor que 5  $\mu\text{m}$ ,
- un polvo de óxido de cerio con una pureza mayor que 99,5% y que tiene un tamaño promedio igual a 2,8  $\mu\text{m}$ ,
- un polvo de zirconia no estabilizada CZ-5, comercializada por Saint-Gobain ZirPro y que se presenta en forma cristalográfica monoclinica,
- un polvo de zirconia estabilizada CY3Z comercializado por la compañía Saint-Gobain ZirPro, que tiene un contenido molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  igual a 3% y que se presenta principalmente en forma cristalográfica cuadrática,
- y un polvo de zirconia estabilizada TZ-10Y, comercializado por la compañía TOSOH, que tiene un contenido molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  igual a 10% y que se presenta en una forma cristalográfica de manera sustancial enteramente cúbica.

La Tabla 1 resume las cargas iniciales de los ejemplos.

Estos polvos se mezclaron y después se co-trituraron en un medio húmedo hasta que se obtuvo una mezcla de partículas con un tamaño promedio menor que 0,4  $\mu\text{m}$ . Después, se secó la mezcla de partículas.

Se ha preparado entonces a partir de esta mezcla de partículas una carga de partida constituida por una suspensión acuosa que comprende, en porcentajes en peso en base a la materia seca, 0,5% de un dispersante de tipo ácido carboxílico, 0,6% de un dispersante de tipo fosfato sódico y 0,4% de un agente gelificante, a saber un polisacárido de la familia de los alginatos a partir de esta mezcla de partículas.

Para esta preparación se utilizó un triturador de bolas con el fin de obtener una buena homogeneidad de la carga inicial: se formó en primer lugar una disolución que contenía el agente gelificante. Sucesivamente, se añadió en agua a mezcla de partículas y los dispersantes se añadieron sucesivamente al agua. Después, se añadió la disolución que contenía el agente gelificante. La mezcla así obtenida se agitó durante 8 horas. El tamaño de las partículas se controló mediante sedigrafía con la ayuda de un sedigrafo Sedigraph 5100 comercializado por la compañía Micromeritics® (tamaño medio < 0,4  $\mu\text{m}$ ), y se añadió agua en una cantidad determinada para obtener una suspensión acuosa a 68%

de materia seca y una viscosidad, medido con un viscosímetro Brookfield con la ayuda del móvil LV3 a una velocidad igual a 20 rpm, menor que 5000 centipoises. El pH de la suspensión fue entonces de aproximadamente 9 después del ajuste con la ayuda de una base fuerte.

- 5 La suspensión se forzó a través de un orificio calibrado y a un caudal que permitía obtener, después de la sinterización, bolas de aproximadamente 1,6 mm a 2,0 mm, en el ámbito de este ejemplo. Las gotas de suspensión cayeron en un baño de gelificación a base de un electrolito (sal de catión divalente), reaccionando con el agente gelificante. Las bolas en bruto se recogieron, se lavaron y después se secaron a 80°C para eliminar la humedad. Después, las bolas se transfirieron a un horno de sinterización en el que se llevaron, a una velocidad de 100°C/h, a una temperatura igual a 1375°C. Al final de un nivel de 4 horas a esta temperatura, la bajada en temperatura se llevó a cabo mediante enfriamiento natural.

**Resultados**

- 15 Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 2.

Tabla 1

Ejemplos	1 (*)	2	3	4	5(*)	6	7	8	9
<b>Composición de la mezcla de partículas</b>									
Polvo de zircón	-	60,2	50,2	45,2	55,2	55,2	84,2	25,2	45,2
Polvo de zirconia CZ-5	-	-	-	-	34	-	-	-	17,2
Polvo de zirconia estabilizada CY3Z	-	-	-	-	-	34	-	-	-
Polvo de zirconia estabilizada TZ-10Y	-	34	34	34	-	-	5	34	11,8
Polvo de alúmina	-	-	10	15	5	5	5	35	15
polvo de sílice	-	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
polvo de cordierita	-	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
polvo de arcilla	-	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Polvo de óxido de cerio	-	-	-	-	-	-	-	-	5

(\*): fuera de la invención

Tabla 2

Ejemplos	1 (*)	2	3	4	5(*)	6	7	8	9
<b>Análisis químico, en porcentajes en masa en base a óxidos</b>									
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> (%)	57	66,7	59,6	56,5	69,8	67,3	59,2	44,7	54,3
SiO <sub>2</sub> (%)	37	23,8	20,4	18,5	21,4	21,3	30,5	11,6	19,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3	1,8	11,9	16,8	6,7	6,6	6,7	36,3	17,2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-	6	5,9	5,9	0,1	1,9	1,1	5,5	2,2
CaO (%)	-	0,7	0,6	0,6	0,8	0,9	1	0,6	0,6
CeO <sub>2</sub> (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	5,4
MgO (%)	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Otros óxidos (%)	2,6	0,8	1,4	1,5	1,0	1,8	1,3	1,1	0,9
de los cuales P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	-	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4
Z	-	30,0	29,3	30,5	27,7	29,6	8,2	32,4	32,1
CeO <sub>2</sub> + 3,76*Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥ 0,128*Z?	-	sí	sí	sí	no	sí	sí	sí	sí
CeO <sub>2</sub> + 1,3*Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≤ 0,318*Z?	-	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
<b>Fases cristalizadas, en% en masa en base a la masa de las fases cristalizadas</b>									
Zircón (%)	100	68	57	50	66	59	85	28	47

Ejemplos	1 (*)	2	3	4	5(*)	6	7	8	9
<b>Análisis químico, en porcentajes en masa en base a óxidos</b>									
Zirconia monoclinica (%)	-	-	-	-	30	26	5	-	10
Zirconia estabilizada (%)	-	32	31	32	-	9	4	34	24
Corindón (%)	0	-	12	18	4	6	6	38	19
Otras fases cristalizadas (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<b>Características</b>									
Porosidad total (%)	-	0,8	1	1,5	2	1,2	1,5	5,9	1,1
Densidad de las bolas	4,20	4,70	4,58	4,52	4,63	4,58	4,30	4,23	4,5
Desgaste planetario UP (en %)	4,5	1,9	1,6	1,4	15,9	2,8	3,4	0,9	1,4
Mejora UP en % / ejemplo 1	-	58%	64%	69%	-253%	38%	24%	80%	69%
(*): fuera de la invención									

Los polvos de las bolas de los ejemplos tienen una esfericidad media mayor que 0,9.

5

Las bolas de los ejemplos 2 a 9 tienen una cantidad de fase amorfa menor que 20% en masa.

Las bolas de referencia del Ejemplo 1, fuera de la invención, son bolas sinterizadas de zircón comúnmente utilizadas en aplicaciones de trituración, cuya composición es próxima a la del Ejemplo 4 del documento US 2004/007789.

10

$$Z = Z_4 + Z_5 + Z_6 - (0,67 * Z_1 * (Z_4 + Z_5 + Z_6) / (0,67 * Z_1 + Z_2 + Z_3))$$

Por ejemplo, para el ejemplo 2, Z se determina de la siguiente manera:

15

$$Z = 0,667 + 0,06 + 0 - (0,67 * 0,68 * (0,667 + 0,06 + 0) / (0,67 * 0,68 + 0,32 + 0)) = 0,3, \text{ es decir } 30\%.$$

La verificación de las condiciones (1) y (2) se determina de la siguiente manera:

20

$$0,128 * Z \text{ es igual a } 0,128 * 30 = 3,84 \text{ y } 0,318 * Z \text{ es igual a } 0,318 * 30 = 9,54.$$

$CeO_2 + 3,76 * Y_2O_3$  es igual a  $0 + 3,76 * 6 = 22,56$ , que es mucho mayor que 3,84 (0,128\*Z): la condición (1) se verifica efectivamente para el Ejemplo 2.

25

$CeO_2 + 1,3 * Y_2O_3$  es igual a  $0 + 1,3 * 6 = 7,8$ , que es mucho menor que 9,54 (0,318\*Z): la condición (2) se verifica efectivamente para el Ejemplo 2.

Una comparación del ejemplo 1 fuera de la invención y del ejemplo 2 según la invención muestra una reducción del desgaste planetario UP de 58%, obtenida en particular gracias a la adición de zirconia estabilizada en  $Y_2O_3$  y de manera sustancial enteramente cúbica.

30

Una comparación del ejemplo 1 fuera de la invención y del ejemplo 6 según la invención muestra una reducción del desgaste planetario UP de 38%, obtenida en particular gracias a la adición de zirconia estabilizada presente principalmente en forma cristalográfica cuadrática.

35

Una comparación de los ejemplos 1, 2 y 6 muestra que, de manera sorprendente, es preferible añadir una zirconia estabilizada sustancialmente enteramente cúbica en lugar de una zirconia estabilizada que esté principalmente en forma cristalográfica cuadrática: el desgaste es igual a 1,9% y 2,8%, respectivamente, en comparación con el desgaste del Ejemplo 1 igual a 4,5%.

40

Una comparación de los ejemplos según la invención 2 a 4 muestra una reducción del desgaste UP y una reducción de la densidad en función del aumento de la adición de alúmina.

Una comparación de los Ejemplos 1 y 5 fuera de la invención muestra que el desgaste UP se degrada mediante la adición de 34% de un polvo de zirconia no estabilizada.

45

Una comparación de los Ejemplos 1 y 7, 8 y 9, muestra una reducción del desgaste UP para bolas según la invención que tienen un contenido de  $\text{SiO}_2$  igual a 30,5%, que tienen un contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 36,3%, y que comprenden una zirconia estabilizada en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ , respectivamente.

- 5 Los ejemplos muestran que, de manera sorprendente, las bolas según la invención ensayadas tienen rendimientos notables en comparación con las bolas de referencia.

REIVINDICACIONES

1. Bola sinterizada que tiene:

- 5 - las fases cristalizadas siguientes, en porcentajes en masa en base a las fases cristalizadas y para un total de 100%:  
 - 25% ,≤ zircón, o «Z<sub>1</sub>» ≤ 94%;  
 - 4% ,≤ zirconia estabilizada + hafnia estabilizada, o «Z<sub>2</sub>» ≤ 61%;  
 - zirconia monoclinica + hafnia monoclinico, o «Z<sub>3</sub>,» ≤ 50%;  
 - corindón ≤ 57%;  
 10 - fases cristalizadas distintas Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> y corindón < 10%;

- la composición química siguiente, en porcentajes en masa en base a óxidos y para un total de 100%:

- 15 33% ≤ ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>, o «Z<sub>4</sub>», ≤ 83,4%;  
 HfO<sub>2</sub> ≤ 2%;  
 10,6% ≤ SiO<sub>2</sub> ≤ 34,7%;  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 50%;  
 0% ≤ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o «Z<sub>5</sub>»;  
 0% ≤ CeO<sub>2</sub>, o «Z<sub>6</sub>»;  
 20 0,3% ≤ CeO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 19%, mientras que

- (1)  $CeO_2 + 3,76 \cdot Y_2O_3 \geq 0,128 \cdot Z$ , y  
 (2)  $CeO_2 + 1,3 \cdot Y_2O_3 \leq 0,318 \cdot Z$ ,

- 25 con  $Z = Z_4 + Z_5 + Z_6 - (0,67 \cdot Z_1 \cdot (Z_4 + Z_5 + Z_6)) / (0,67 \cdot Z_1 + Z_2 + Z_3)$ ;  
 MgO ≤ 5%;  
 CaO ≤ 2%;  
 óxidos distintos de ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, CeO<sub>2</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5,0%.

30 2. Bola sinterizada según la reivindicación anterior, en la que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 35%, 37% ≤ ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> y 12,6% ≤ SiO<sub>2</sub>, en porcentajes en masa en base a los óxidos, y que tiene un contenido de corindón menor o igual a 40%, y un contenido de zircón mayor o igual a 31%, en porcentajes en masa en base a la cantidad total de fases cristalizadas.

35 3. Bola sinterizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que 50% ≤ ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub> y/o SiO<sub>2</sub> > 14% y/o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5% y/o MgO > 0,1% y/o CaO > 0,1%.

40 4. Bola sinterizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que 25% > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 10% y/o 1,0% > MgO > 0,15% y/o 1,0% > CaO > 0,2%, y/o en la que el contenido de CeO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mayor que 2,2%, en porcentajes en masa en base a los óxidos.

5. Bola sinterizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que  $CeO_2 + 2,39 \cdot Y_2O_3 \geq 0,212 \cdot Z$ .

45 6. Bola sinterizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de CeO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es menor que 15,5%, en porcentajes en masa en base a los óxidos.

7. Bola sinterizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que  $CeO_2 + 1,4 \cdot Y_2O_3 \leq 0,259 \cdot Z$ .

50 8. Bola sinterizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de CeO<sub>2</sub> es menor que 0,2%, preferentemente menor que 0,1%.

9. Bola sinterizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido en óxidos distintos de ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, CaO, MgO es menor que 2%, en porcentajes en masa en base a los óxidos, y/o el contenido en óxidos representa más de 99% de la masa total de dicha bola.

55 10. Bola sinterizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un contenido en zircón mayor que 35% y menor que 90%, y/o un contenido de zirconia + hafnia estabilizadas mayor que 10% y menor que 50%, y/o un contenido de zirconia + hafnia monoclinicas menor que 35%, y/o un contenido de corindón mayor que 10% y menor que 25%, en porcentaje en masa en base a la cantidad total de fases cristalizadas.

60 11. Bola sinterizada según la reivindicación anterior, en la que el contenido en zircón es menor que 68%, en porcentaje en masa en base a la cantidad total de fases cristalizadas.

12. Bola sinterizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una cantidad másica de fase amorfa, en porcentaje en masa en base a la masa de la bola, menor que 25%.

65

13. Bola sinterizada según la reivindicación inmediata anterior, en la que la fase amorfa, expresada en forma de óxido, comprende

- 5 - MgO y SiO<sub>2</sub>, y/o
- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o
- CaO y/o
- Na<sub>2</sub>O y/o
- 10 - K<sub>2</sub>O y/o
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

14. Bola sinterizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una porosidad total menor que 6%, una esfericidad mayor que 0,7 y un tamaño menor que 10 mm y mayor que 0,005 mm.

15 15. Dispositivo escogido entre una suspensión, un triturador, un dispositivo de tratamiento de superficies y un intercambiador térmico, comprendiendo dicho dispositivo un polvo que comprende más de 90% en porcentajes en masa de bolas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

20 16. Procedimiento de fabricación de bolas sinterizadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

25 a) opcionalmente, triturar uno o más polvos de materias primas, preferentemente mediante co-trituración, y dosificar dichos polvos de materias primas opcionalmente trituradas, de manera a obtener una mezcla de partículas que tiene un tamaño medio menor que 0,6 μm, y una composición adaptada para obtener, al final de la etapa g), bolas sinterizadas que tienen una composición conforme a la de una bola sinterizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, comprendiendo la mezcla de partículas

30 - partículas de zircón y partículas de zirconia estabilizadas, y  
- partículas de un vidrio que contiene MgO y/o SiO<sub>2</sub>, y/o partículas de una vitrocerámica que contiene MgO y/o partículas en un compuesto que comprende MgO y SiO<sub>2</sub>,

35 b) opcionalmente, secar dicha mezcla de partículas,  
c) preparar una carga inicial a partir de dicha mezcla de partículas, opcionalmente secada,  
d) conformar la carga inicial en forma de bolas en bruto,  
e) opcionalmente, lavar las bolas en bruto, opcionalmente lavadas,  
f) opcionalmente, secar las bolas en bruto, opcionalmente lavadas,  
g) sinterizar las bolas en bruto, opcionalmente secadas y/o lavadas, a una temperatura de sinterización mayor que 1330°C y menor que 1450°C de manera a obtener bolas sinterizadas.