



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 329 441**

51 Int. Cl.:
C23C 4/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01928636 .8**

96 Fecha de presentación : **19.04.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1276916**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.01.2003**

54 Título: **Polvo de pulverización térmica.**

30 Prioridad: **24.04.2000 US 556324**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.11.2009

73 Titular/es:
Saint-Gobain Ceramics and Plastics, Inc.
1 New Bond Street, Box Number 15138
Worcester, Massachusetts 01615-0138, US

72 Inventor/es: **Wallar, Howard;**
Quinlivan, Robert, F. y
Yu, Sung H.

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

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

Polvo de pulverización térmica.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a polvos de pulverización térmica y específicamente a polvos de pulverización térmica de óxido de cromo.

10 Se sabe en la técnica que es muy ventajoso aplicar un recubrimiento fino de un óxido de metal cerámico a sustratos que se someten, en uso, a elevadas temperaturas o a entornos altamente abrasivos o corrosivos para proteger la superficie del metal del daño por desgaste o deterioro físico. Estos recubrimientos pueden aplicarse de una diversidad de modos pero entre los más frecuentemente usados están las pistolas de combustible de oxígeno tales como la pistola de detonación, (la "D-Gun"), fabricada y vendida por Praxair; y las pistolas de combustible de oxígeno de elevada velocidad ("HVOF") tales como las fabricadas y vendidas por Sulzer-Metco, Praxair, TAFA y pistolas de plasma fabricadas
15 por SNMI, Sulzer-Metco, Praxair, TAFA y otros. En el uso de todos estos dispositivos, es extremadamente importante controlar el tamaño y la forma de partícula así como la pureza.

La solicitud de patente japonesa publicada N° 62063660 (20-03-87) describe cómo mejorar la resistencia al desgaste de una película formada por pulverización térmica de un material en polvo calcinando el material en polvo
20 producido a partir de un producto de fusión que contiene óxido de cromo en una atmósfera oxidante a una elevada temperatura. De este modo, se funde un óxido en polvo que contiene óxido de cromo en polvo. Este producto de fusión se solidifica, se tritura y se clasifica para obtener un material en polvo de 5 a 100 μm de tamaños de partícula. El material en polvo se calienta en una atmósfera oxidante a una elevada temperatura para disminuir el contenido de
25 cromo metálico en el material hasta $\leq 0,5\%$ en peso.

El parámetro de tamaño es particularmente importante ya que se requiere un recubrimiento uniforme y porque los sistemas a menudo tienen problemas para manipular tamaños de partícula ampliamente diferentes en el mismo suministro. Generalmente los polvos de pulverización térmica tienen tamaños de partícula de 5 a 125 micrómetros
30 pero cualquier polvo particular usado tendrá una variación de tamaño de partícula bastante estrecha dentro de este amplio intervalo. Por tanto, la mayoría de las aplicaciones requieren tamaños graduados tales como 5-25, 10-30, 10-38, 15-45, 22-45, 10-63, 45-75, 45-125 y etcétera. En dichos tamaños graduados se evitan los finos en la medida de lo posible especificándose habitualmente una tolerancia de finos a no más del 2 al 5% por debajo del límite inferior. En lo posible se retiran tamaños de partícula por debajo de 5 micrómetros para aumentar la productividad.

Esta estrecha distribución de tamaño es importante para optimizar la fusión y dosificación de material a la pistola a una velocidad uniforme. Las partículas finas tienden a dificultar el flujo y/o causan acumulación en la boquilla durante la aplicación. También tienden a causar un flujo irregular y a adherirse a la superficie de partículas más grandes. Todo
40 esto provoca un recubrimiento y una velocidad de acumulación no uniforme y cuando se detecta esto, el proceso debe detenerse y tomarse medidas correctivas. Si no se detecta un defecto, tal como la deposición de aglomerados de partículas finas, esto puede provocar perforaciones, poros grandes o defectos que a su vez pueden conducir a un fallo de recubrimiento o, si se detectan, requieren un re-procesado. Por tanto es crítico un estrecho intervalo de tamaño de partícula con un mínimo de finos asociados para proporcionar un polvo de pulverización térmica de elevada
45 calidad.

La forma de los polvos de pulverización térmica también es importante en su uso eficaz y económico. Las formas redondeadas son mejores siendo las formas de bloques también bastante aceptables. Sin embargo, formas que son débiles, es decir, que tienen una proporción de aspecto distinta, (la proporción de la dimensión de partícula más larga a la siguiente dimensión más larga perpendicular a la más larga), de aproximadamente 2 o más, pueden causar graves
50 problemas de flujo y por lo tanto recubrimientos irregulares.

En resumen, el polvo ideal para aplicaciones de pulverización térmica es redondo y está dentro de un estrecho intervalo de tamaño y tiene un mínimo de finos fuera de ese intervalo. La naturaleza química del polvo se determina por la aplicación para la que se pretende. Cuando dicha aplicación se pretende para conferir resistencia al desgaste, potencia, resistencia a la corrosión e idoneidad para grabado láser por ejemplo, el polvo de elección es óxido de cromo.
55 Dichos polvos tienen su propio problema específico en dichas aplicaciones ya que a menudo están contaminados por metal cromo que debe reducirse a un mínimo, habitualmente por debajo del 0,1% en peso, antes de que puedan usarse.

El óxido de cromo típicamente se produce en un proceso de fusión en un horno de arco eléctrico usando un suministro de óxido de cromo fino de calidad pigmentaria con un tamaño de partícula de aproximadamente 3 micrómetros.
60 El proceso de fusión causa que las partículas se fundan y se fusionen en un lingote que después se tritura a los tamaños de partícula apropiados. El horno de arco sin embargo, que usa electrodos de carbono, funciona bajo condiciones algo reductoras dejando una cantidad significativa de metal cromo como impureza. Esto puede reducirse a niveles aceptables por calcinación posterior en condiciones oxidantes. En este proceso el lingote de óxido de cromo fusionado se muele para producir un polvo fino que después se clasifica por tamaño y el intervalo de tamaño de partícula deseado se calienta en un horno a temperaturas por encima de aproximadamente 1100°C en un flujo de aire. Cualquier aglomeración resultante puede descomponerse fácilmente de nuevo a las partículas finales por molienda ligera.
65

El proceso de fusión es algo caro y provoca la pérdida de una cantidad considerable de finos, material que se retira típicamente antes de la calcinación. Estos finos a menudo se reciclan a través del proceso de fusión o se desechan de otro modo.

- 5 Ahora se ha inventado un proceso para preparar un polvo de pulverización térmica de óxido de cromo mejorado que es más económico, produce partículas con una forma mejor e implica menos subproducto inutilizable. Además, el proceso tiene un grado añadido de flexibilidad en la realización de ajustes de química superficial en las partículas y por lo tanto el recubrimiento aplicado.

10 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un proceso para la producción de un polvo de pulverización térmica de óxido de cromo que comprende calcar óxido de cromo en polvo con un intervalo de tamaño de partícula de 0,1 a 125 μm y que comprende al menos el 5% en volumen de partículas de óxido de cromo más pequeñas de 10 μm durante un tiempo suficiente para reducir el volumen de partículas con tamaños menores de 10 μm hasta por debajo del 5%, y preferiblemente por debajo del 2%, del peso total de óxido de cromo.

Como se ha indicado anteriormente las partículas de óxido de cromo se preparan habitualmente fusionando óxido de cromo puro en un horno de arco eléctrico. Esto es porque las partículas finas, que son demasiado finas para usarse directamente en aplicaciones de pulverización térmica, no se sinterizan fácilmente juntas. En su lugar el material superficial tiende a volatilizarse y después condensarse. Esto explica la práctica comercial previa de fusionado, trituración y segregación de finos que se ha analizado anteriormente.

Por lo tanto un proceso preferido comprende:

- a) suministrar partículas de óxido de cromo con tamaños de 0,1 a 125 μm en un horno junto con el 0 al 100% en base al peso del producto triturado, de óxido de cromo en polvo con un tamaño de partícula de menos de 10 μm para producir una mezcla de partículas en la que al menos el 5% en volumen de las partículas son más pequeñas de 10 μm ;
- b) calcinar la mezcla a una temperatura por encima de 1000°C durante un tiempo suficiente para causar la reducción del contenido de las partículas de óxido de cromo más pequeñas de 10 μm hasta por debajo del 5%; y
- c) refrigerar y clasificar el producto resultante.

35 Cuando la mezcla comprende metal cromo, se prefiere que la operación de calcinación se realice en un flujo de aire para causar la oxidación del metal en el óxido.

En un aspecto preferido adicional de la invención la carga inicial de óxido de cromo se obtiene por un proceso de fusión que produce un bloque de óxido de cromo seguido de una trituración del bloque hasta que el tamaño de partícula está por debajo de 125 μm . Este proceso tiene la ventaja de que el polvo obtenido por trituración del óxido de cromo fusionado no tiene que clasificarse para retirar los finos antes de la calcinación y, usando la materia prima en polvo fino usada para preparar el óxido de cromo fusionado en polvo, el rendimiento el proceso se aumenta enormemente. Al mismo tiempo, los finos producidos por la trituración y el nuevo polvo fino añadido se usan para mejorar la forma de las partículas de óxido de cromo y las vuelven más cercanas a esféricas. Esto se consigue aparentemente por volatilización de las partículas finas y la recondensación preferida del volatilizado en las partículas más grandes en áreas de concavidad, mejorando de este modo sus formas para propósitos de pulverización térmica haciéndolas más esféricas. Parece que existe un tamaño de partícula a aproximadamente 5 μm o más grande cuando las partículas se convierten en sitios para la condensación o crecimiento de cristales. Las partículas que son de menos de 5 μm se vaporizan y después se absorben o cristalizan sobre la superficie de partículas que son más grandes de 5 μm .

El uso de las partículas fusionadas como sitios permite que tenga lugar la reacción con partículas finas a temperaturas relativamente bajas por encima de 1100°C y preferiblemente a 1350°C. La reacción también tendrá lugar cuando se usa el 100% de partículas menores de 10 μm con la condición de que se use un tiempo prolongado a bajas temperaturas o temperatura aumentada. Con temperatura aumentada en el intervalo de 1600°C, puede prepararse un producto de 5 a 125 μm a partir de suministros <10 μm en tiempos razonables sin la necesidad de partículas fusionadas más grandes como sitios para el crecimiento.

Se entiende que cuando se hace referencia en este documento a “tamaños de partícula”, estos son tamaños de partícula promedios en volumen medidos usando un analizador de tamaño de partícula “Microtrac” de Leeds & Northrop que emplea una técnica de dispersión de luz láser para medir los tamaños. Cuando se hace funcionar el Microtrac en modo “porcentaje de paso”, a menudo es conveniente describir la distribución de tamaño de partícula en términos del porcentaje en volumen por debajo de un nivel dado. Por lo tanto, se entiende que el valor “D₁₀” indica el tamaño cuando el 10% en volumen de las partículas son más pequeñas que el valor a D₁₀; D₅₀ indica el tamaño de partícula medio de la muestra global con volúmenes iguales de partículas más grandes y más pequeñas que el valor medio; y D₉₀ da el tamaño de partícula cuando el 90% en volumen de las partículas son más pequeñas que ese tamaño.

Dibujos

La Figura 1 es una fotomicrografía por MEB de partículas de óxido de cromo después de la tritución pero antes de la calcinación.

La Figura 2 es una fotomicrografía por MEB de las partículas de óxido de cromo que se muestran en la Figura 1 después de que se hayan calcinado.

La Figura 3 es un gráfico que muestra los tamaños de partícula por Microtrac antes y después de la calcinación como se describe en el Ejemplo 1, Tabla 1, "Suministro Molido Solo".

Las Figuras 4 y 5 son, respectivamente, fotomicrografías por MEB pre- y post-calcinación de los productos preparados de acuerdo con el Ejemplo 6.

Las Figuras 6 y 7 son, respectivamente, fotomicrografías por MEB pre- y post-calcinación de los productos preparados de acuerdo con el Ejemplo 7.

Las Figuras 8 y 9 son, respectivamente, fotomicrografías por MEB pre- y post-calcinación de los productos preparados de acuerdo con el Ejemplo 8.

Descripción de realizaciones preferidas

La invención se describe ahora adicionalmente con referencia a los siguientes Ejemplos que se ofrecen simplemente para ilustrar la invención en lugar de sugerir o implicar ninguna limitación inherente a su alcance.

En cada uno de los ejemplos, el óxido de cromo triturado se obtuvo fusionando óxido de cromo en polvo con tamaños de partícula principalmente por debajo de $10\ \mu\text{m}$ en un horno de arco eléctrico con electrodos de carbono para formar un lingote de óxido de cromo que después se trituró usando un triturador de rodillos. La trituración se continuó hasta que las partículas tuvieron un tamaño promedio muy por debajo de $125\ \mu\text{m}$ y se descartaron las partículas con tamaños mayores de $125\ \mu\text{m}$. Este proceso produjo partículas de óxido de cromo con un total de hasta aproximadamente el 5% de metal cromo.

Proceso de Calcinación

Se usó un horno eléctrico para el proceso de calcinación y el suministro de óxido de cromo se mantuvo en el horno a 1350°C durante un periodo de 15 horas. La elevación hasta la temperatura de calcinación llevó 8 horas y la refrigeración a temperatura ambiente después de la calcinación llevó aproximadamente 30 horas. La cantidad total de óxido de cromo suministrada en el horno en cualquier ejecución específica era de 450 kg. La distribución de tamaño de partícula se midió antes y después de cada ejecución. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Proceso de Fusión

La fusión de las partículas finas de óxido de cromo se realizó en un horno de fusión de arco de carbono convencional manejado a una temperatura de 2800°C .

(Tabla pasa a página siguiente)

Ejemplo 1

En este Ejemplo los resultados de realizar el proceso de la invención sobre un óxido de cromo en polvo obtenido por un proceso de molienda y después con el mismo polvo al que se ha añadido óxido de cromo de calidad pigmentaria, (“finos”). Los resultados se exponen en la siguiente Tabla 1.

Esta Tabla muestra los resultados de calcinar un suministro obtenido directamente de una trituradora de molino de rodillo sin la separación habitual de los finos. La segunda evaluación se realizó sobre una fracción de finos separada de una trituradora de molino de rodillo que tenía un D_{50} de aproximadamente 3 a 5 μm , (“finos molidos”) con la adición del 10% de óxido de cromo de calidad pigmentaria que también tenía un D_{50} de aproximadamente 3 μm , (“finos”). Este material añadido es el mismo óxido de cromo usado como materia prima para el proceso de fusión por el que se preparó el óxido de cromo suministrado a la trituradora de rodillo. Para cada una, se dan la distribución de tamaño de partícula inicial, o “verde”, y la distribución de tamaño de partícula “quemada”.

TABLA 1

Tamaño Part.	SUMINISTRO MOLIDO SOLO		FINOS MOLIDOS + FINOS	
	VERDE	QUEMADO	VERDE	QUEMADO
D_{10}	4,17	14,59	0,969	5,7
D_{50}	18,76	30,09	3,69	14,76
D_{90}	41,12	50,69	13,58	33,15
15,0 μm	41,7	11,91	92,49	53,21
11,0 μm	29,4	4,23	85,51	33,13
7,78 μm	21,19	1,57	77,03	18,54
5,50 μm	14,59	0,48	66,29	9,16
3,89 μm	9,07	0,0	50,7	3,59
2,75 μm	6,41	0,0	48,49	2,06
1,94 μm	3,86	0,0	43,20	1,14
1,38 μm	1,81	0,0	26,82	0,38
0,92 μm	0,37	0,0	10,13	0,0

La parte superior de la Tabla da los valores D_{10} , D_{50} y D_{90} y los valores dados en la parte inferior de la Tabla indican el porcentaje de partículas con tamaños más pequeños que el valor indicado en la parte inferior de la columna a mano izquierda. Será fácilmente evidente que la distribución de tamaño de partícula se ha desplazado marcadamente hacia los tamaños de partícula más grandes y las partículas por debajo de aproximadamente 5 μm prácticamente se han eliminado.

Se tomaron fotomicrografías por MEB de partículas de óxido de cromo del suministro molido antes de la calcinación de acuerdo con la invención y después. Éstas se reprodujeron como las Figuras 1 y 2. Se observará fácilmente que la calcinación provocaba un cambio considerable desde el aspecto angular, de aristas cortantes de los productos molidos observados en la Figura 1, (antes de la calcinación), a las formas redondeadas más suaves de la Figura 2, (después de la calcinación).

ES 2 329 441 T3

Ejemplo 2

El siguiente Ejemplo es similar al expuesto en el Ejemplo 1 con la diferencia de que los dos suministros evaluados estaban basados en un producto clasificado en molino de rodillo donde todas las partículas tenían un tamaño de partícula menor de $50\ \mu\text{m}$ y al que se había añadido una cantidad del mismo óxido de cromo de calidad pigmentaria usado en el Ejemplo 1. La cantidad añadida era del 10% o el 25% en peso del suministro molido. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Tamaño Part.	SUMINISTRO MOLIDO + 10%		SUMINISTRO MOLIDO + 25%	
	FINOS		FINOS	
	VERDE	QUEMADO	VERDE	QUEMADO
D₁₀	4,79	12,87	3,87	11,22
D₅₀	15,54	28,79	12,32	26,47
D₉₀	37,02	51,08	34,34	48,0
15,0 μm	50,07	15,70	59,37	20,0
11,0 μm	35,30	6,73	45,70	9,57
7,78 μm	23,95	3,13	33,38	4,76
5,50 μm	14,15	1,16	21,30	1,81
3,89 μm	5,95	0,0	10,07	0,09
2,75 μm	3,24	0,0	5,55	0,0
1,94 μm	1,96	0,0	3,28	0,0
1,38 μm	0,71	0,0	1,39	0,0
0,92 μm	0,0	0,0	0,21	0,0

Otra vez de nuevo es muy evidente el patrón de un desplazamiento desde los tamaños más finos y un crecimiento significativo de la población de partículas en el intervalo de tamaño mayor de aproximadamente $5\ \mu\text{m}$.

ES 2 329 441 T3

Ejemplo 3

En este Ejemplo se ilustra el grado al que puede controlarse el crecimiento de partículas y la eliminación de las partículas más pequeñas por la duración del proceso de calcinación. Debe observarse que una calcinación excesivamente larga puede conducir a la aglomeración de las partículas más grandes que también es muy desventajoso para un polvo de pulverización térmica. Este ejemplo no muestra la duración de la calcinación pero muestra la adición de finos 2 porcentajes principales y el consumo resultante por los sitios en el quemado. Se hicieron ensayos con finos al 25% y finos al 50% a 1350 y 1400°C.

En la siguiente Tabla 3, se presentan datos basados en mezclas de dos cortes separados de un óxido de cromo fusionado molido: un corte más grueso que incluía todas las partículas que pasan a través de un tamiz de malla 200, (y por lo tanto eran más pequeñas de 75 μm); y un corte más fino que incluía solamente partículas que pasan a través de un tamiz de malla 500, (y por lo tanto eran más pequeñas de 18 μm). En la primera evaluación se añadió el 25% en peso del corte más fino y en la segunda, se añadió el 50% en peso del corte más fino. De nuevo, los datos revelan un desplazamiento significativo hacia tamaños de partícula más grandes de aproximadamente 5 μm y la práctica eliminación de partículas más pequeñas de 5 μm .

TABLA 3

Tamaño Part.	25% FINOS		50% FINOS	
	VERDE	QUEMADO	VERDE	QUEMADO
D ₁₀	5,81	10,46	4,19	8,39
D ₅₀	30,09	24,32	13,0	18,83
D ₉₀	66,05	48,02	64,34	39,93
15,0 μm	33,33	24,74	57,22	37,95
11,0 μm	23,68	11,32	42,90	19,15
7,78 μm	15,52	4,65	29,04	8,23
5,50 μm	9,05	1,38	17,57	2,62
3,89 μm	4,09	0,0	8,51	0,0
2,75 μm	2,67	0,0	6,17	0,0
1,94 μm	1,74	0,0	4,77	0,0
1,38 μm	0,66	0,0	2,47	0,0
0,92 μm	0,0	0,0	0,66	0,0

ES 2 329 441 T3

Ejemplo 4

Este Ejemplo muestra el efecto sobre la distribución del tamaño de partícula de quemar un suministro que comprende:

el 100% de un óxido de cromo fino de calidad pigmentaria;

el 100% de un óxido de cromo relativamente más grueso de calidad pigmentaria; y

una mezcla 50/50 de los dos grados. Los resultados de la Tabla 4 muestran las posibilidades de controlar de forma bastante precisa el tamaño de partícula del producto obtenido.

TABLA 4

Tamaño Part.	Solamente Pigmentario Fino		Solamente Pigmentario Grueso	
	VERDE	QUEMADO	VERDE	QUEMADO
D₁₀	0,94	10,66	3,20	13,36
D₅₀	1,77	25,10	6,79	31,23
D₉₀	4,44	48,39	13,58	56,40
15,0 µm	99,99	23,12	94,24	14,31
11,0 µm	99,85	10,74	80,72	5,95
7,78 µm	99,71	4,90	59,42	2,60
5,50 µm	97,07	1,62	35,61	0,88
3,89 µm	85,09	0,0	15,67	0,0
2,75 µm	74,67	0,0	7,23	0,0
1,94 µm	56,17	0,0	2,92	0,0
1,38 µm	32,81	0,0	0,94	0,0
0,92 µm	1,51	0,0	0,0	0,0

Tamaño Part.	50/50 Pigmentario Fino y Grueso	
	VERDE	QUEMADO
D₁₀	1,03	11,62
D₅₀	2,39	27,73
D₉₀	6,41	52,31
15,0 µm	99,59	19,20
11,0 µm	97,58	18,75

ES 2 329 441 T3

7,78 μm	93,79	4,01
5,50 μm	85,32	1,42
3,89 μm	68,31	0,0
2,75 μm	55,95	0,0
1,94 μm	40,30	0,0
1,38 μm	22,92	0,0
0,92 μm	7,76	0,0

Los Ejemplos Comparativos 5-7 ilustran variaciones en los materiales de construcción. Añadir óxido de cromo de calidad pigmentaria a alúmina, circonia, espinela, óxido de cromo y muchas otras partículas de construcción pueden crear una partícula química estratificada donde el núcleo es la partícula de construcción y el óxido de cromo es la capa externa. Otras químicas como alúmina o espinela o circonia u óxido de hierro pueden añadirse al óxido de cromo fino para un producto químico de superficie infinitamente variable. Además la partícula central puede cambiarse para mayor variación en la química. Por tanto, por ejemplo, es posible usar el procedimiento anterior para producir partículas con un núcleo de alúmina o circonia y una capa externa de óxido de cromo, o un núcleo de óxido de cromo y una capa externa de óxido de cromo, o un núcleo de óxido de cromo con una capa externa de alúmina/óxido de cromo y muchas otras. Las partículas formadas de este modo son similares a los ejemplos previos donde la presión positiva desarrollada por el óxido de cromo ayuda a mantener las partículas distintas. Con la mayoría de los demás materiales tiene lugar el sinterizado ya que no está presente la presión positiva; se formaría un bloque sólido si, por ejemplo, se usara alúmina toda fina. El uso de alúmina como núcleo y óxido de cromo como capa externa forma distintas partículas. Se puede considerar el componente de óxido de cromo de las capas externas un agente de separación, que mantiene distintas partículas en el proceso que normalmente se aglomerarían en un bloque.

Ejemplo Comparativo 5

Este ejemplo muestra el uso de una partícula de espinela como núcleo o material de construcción que representa el 50% de la mezcla con un 50% de finos de óxido de cromo añadido. Las Figuras 4 y 5 son fotomicrografías de los productos pre- y post-calcinación. Las distribuciones de tamaño de partícula se muestran en la siguiente Tabla.

Tamaño Part.	50/50 Espinela + pigmentario 50/50	
	VERDE	QUEMADO
D₁₀	1,03	20,20
D₅₀	3,90	45,04
D₉₀	17,20	76,93
15,0 μm	31,87	5,65
11,0 μm	31,21	1,81
7,78 μm	28,88	0,67
5,50 μm	27,86	0,260
3,89 μm	26,89	0
2,75 μm	21,95	0
1,94 μm	12,85	0
1,38 μm	6,83	0
0,92 μm	2,15	0

ES 2 329 441 T3

Ejemplo Comparativo 6

En este Ejemplo una partícula central de alúmina se trata para dar un recubrimiento de cromia. La distribución de tamaño de partícula antes y después de la calcinación se da en la siguiente Tabla. Se muestran fotomicrografías por MEB de los productos antes y después en las Figuras 6 y 7.

Tamaño Part.	50/50 Alúmina + Óxido de Cromo Pigmentario	
	VERDE	QUEMADO
D ₁₀	1,20	20,20
D ₅₀	6,43	45,04
D ₉₀	15,29	76,93
15,0 µm	90,56	79,85
11,0 µm	76,71	48,71
7,78 µm	58,84	19,48
5,50 µm	43,44	5,87
3,89 µm	32,12	2,57
2,75 µm	29,36	2,57
1,94 µm	23,55	1,56
1,38 µm	13,90	0,50
0,92 µm	2,15	0

Ejemplo Comparativo 7

En este Ejemplo partículas centrales que comprenden itria al 6% - circonia al 69% - alúmina al 25% se tratan para dar un revestimiento de cromia. La distribución del tamaño de partícula antes y después de la calcinación se da en la siguiente Tabla. Las partículas centrales representaban el 50% en peso y el óxido de cromo pigmentario proporcionaba el equilibrio del peso.

La distribución del tamaño de partícula antes y después de la calcinación se muestra en la siguiente Tabla y las fotomicrografías por MEB presentan la misma información visualmente en las Figuras 8 y 9.

Tamaño Part.	50/50 YZA + Óxido de Cromo Pigmentario	
	VERDE	QUEMADO
D ₁₀	2,70	18,21
D ₅₀	61,37	58,28
D ₉₀	326,58	103,8
15,0 µm	15,81	7,64
11,0 µm	14,79	3,79
7,78 µm	14,79	1,92
5,50 µm	14,75	0,79
3,89 µm	12,65	0
2,75 µm	10,20	0
1,94 µm	6,02	0
1,38 µm	3,09	0
0,92 µm	0,84,	0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la producción de un polvo de pulverización térmica de óxido de cromo que comprende calcinar óxido de cromo en polvo con un intervalo de tamaño de partícula de 0,1 a 125 μm y que comprende al menos el 5% en volumen de partículas de óxido de cromo más pequeñas que 10 μm durante un tiempo suficiente para reducir el volumen de las partículas con tamaños menores de 10 μm hasta por debajo del 5%.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la calcinación se continúa hasta que el porcentaje de partículas con tamaños mejores de 10 μm es de menos del 2%.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la calcinación se realiza a una temperatura entre 1000 y 1600°C.
- 15 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la calcinación se realiza a una temperatura entre 1200 y 1400°C.
- 20 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polvo calcinado tiene un D_{90} de al menos 30 μm antes de la calcinación.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polvo calcinado tiene un D_{10} por debajo de 5 μm y esencialmente todas las partículas en esta fracción son partículas de óxido de cromo.
- 25 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos una parte del óxido de cromo en polvo calcinado se obtiene triturando un óxido de cromo obtenido por un proceso de fusión.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido de cromo en polvo consta de un óxido de cromo en polvo con un D_{50} por debajo de 10 μm y se calcina a 1600°C para obtener un polvo con partículas dentro de un intervalo de tamaño de 5 - 125 μm y un D_{50} mayor de 10 μm .
- 30 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
- a) suministrar partículas de óxido de cromo con un intervalo de tamaño de 0,1 a 125 μm en un horno junto con del 0 al 100% en base al peso del producto triturado, de óxido de cromo en polvo con un tamaño de partícula menor de 35 10 μm para producir una mezcla de partículas en la que al menos el 5% en volumen de las partículas son más pequeñas de 10 μm ;
- b) calcinar la mezcla a una temperatura por encima de 1000°C durante un tiempo suficiente para causar la reducción del contenido de partículas de óxido de cromo más pequeñas de 10 μm hasta por debajo del 5%; y
- 40 c) refrigerar y clasificar el producto resultante.

45

50

55

60

65

Figura 1



Figura 2



Figura 3

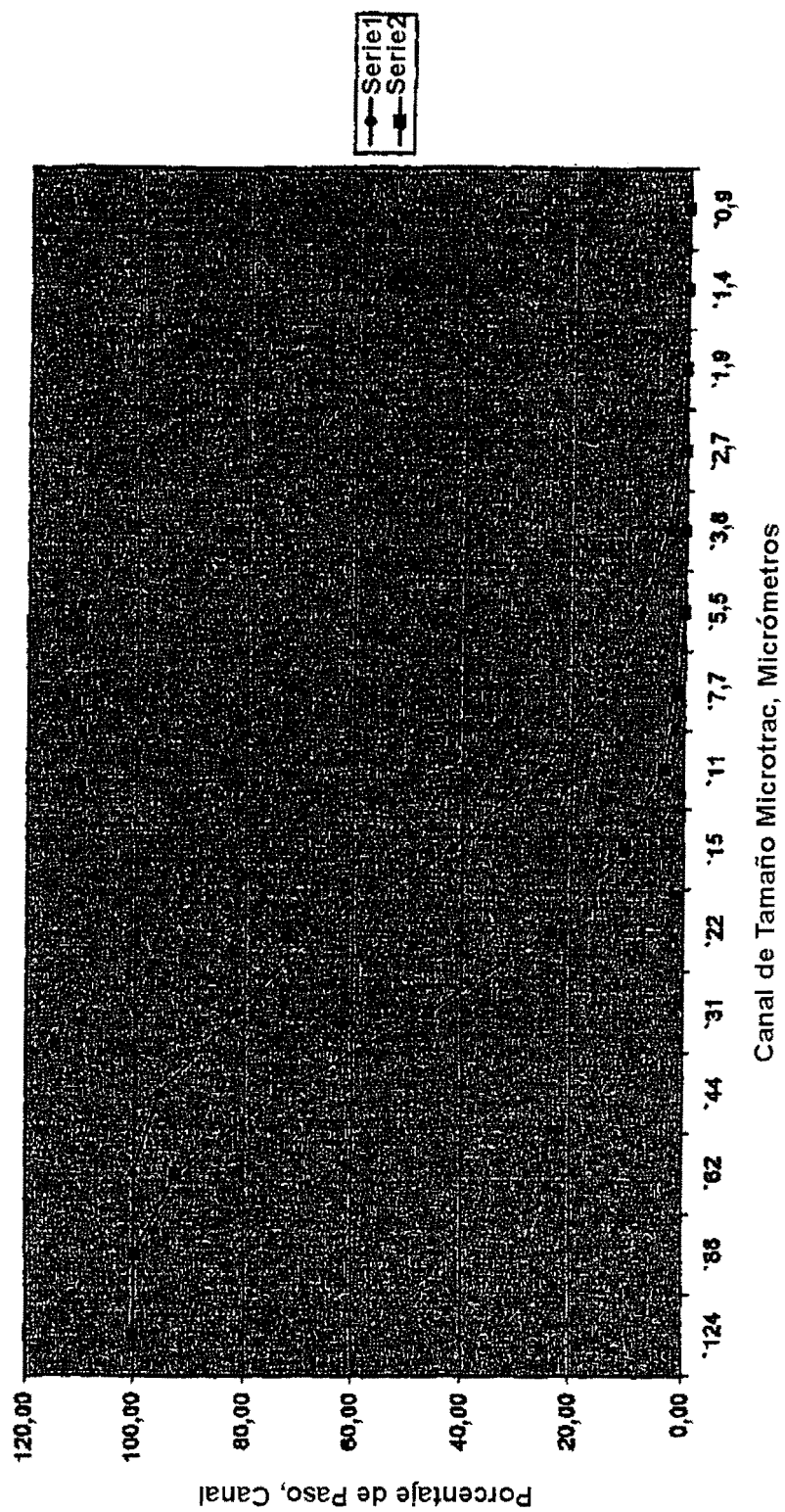


Figura 4

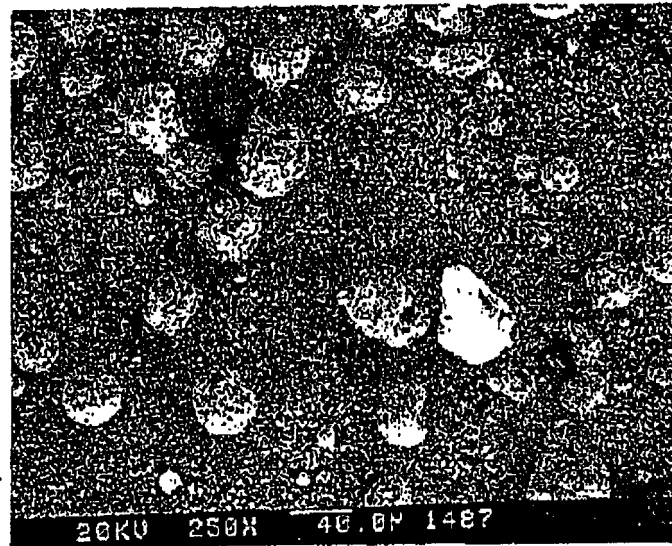


Figura 5

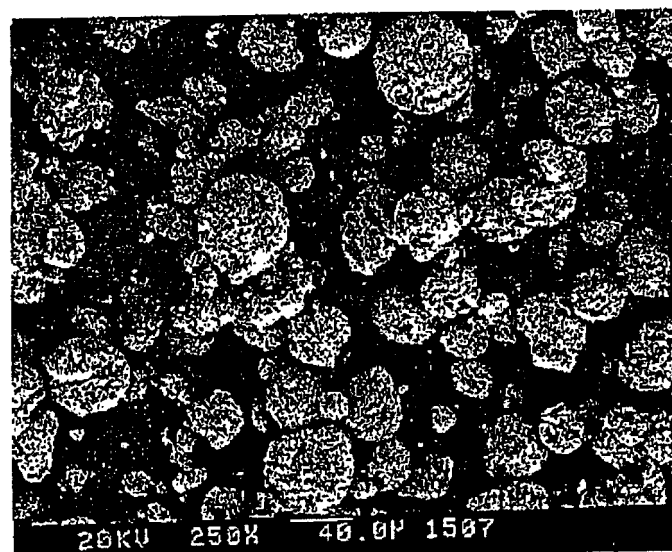


Figura 6

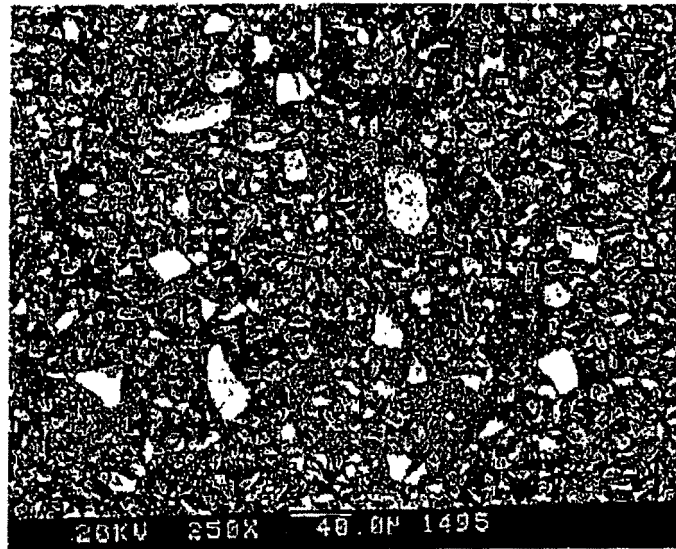


Figura 7

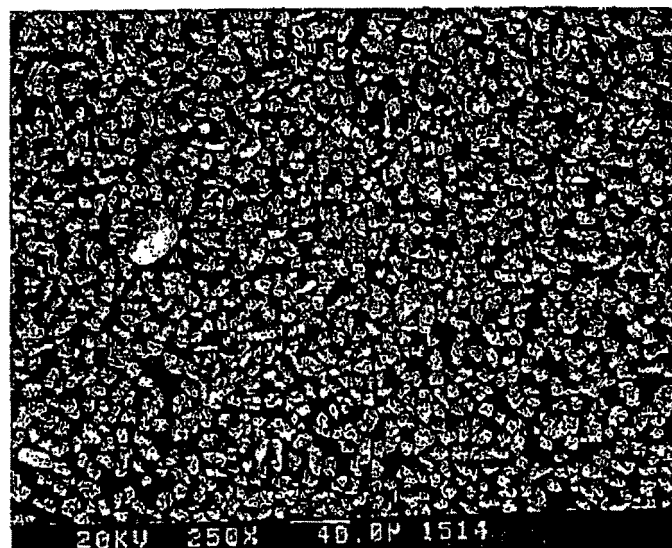


Figura 8

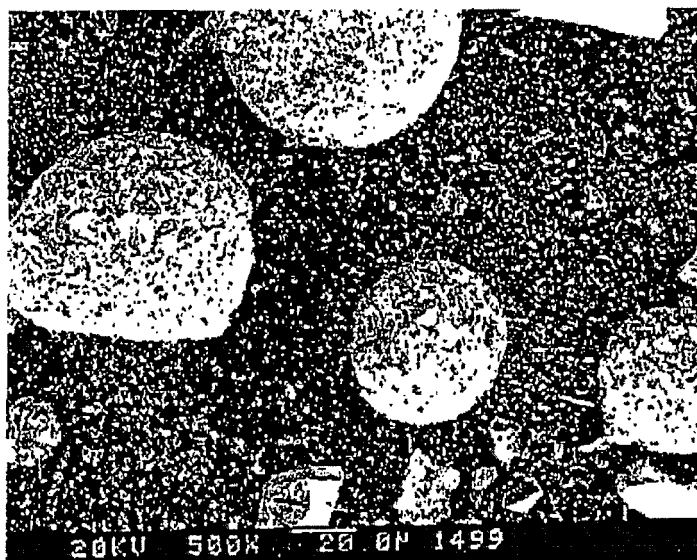


Figura 9

