

415799



P.- 54.728

PC 1862/SPN/O
"Impact Milling Ceramic
Powders"

Int. Cl.²: B28C // H01B

MEMORIA DESCRIPTIVA F.C. 20-5-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad británica

establecida en Thames House, Millbank, Londres, S.W.1,
Inglaterra.

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR PARTICULAS EN POLVO
DENSAS DE UN PRODUCTO CERAMICO COMPUESTO "
(Clase Internacional C04b, H01b)

16.7.73

- 1 -



415799

La presente invención se refiere a materiales cerámicos y similares, y a productos obtenidos a partir de aquellos.

El término "cerámicos" incluye materiales inorgánicos que tienen, por ejemplo, propiedades eléctricas, tales como semi-conductores y aisladores de constante dieléctrica y rigidez dieléctrica extremadamente altas, exhibiendo aquéllos que tienen una estructura de perovski-
5 ta propiedades piezo-eléctricas. Se incluyen también los ferritos, la mayoría de los cuales poseen una estructura de espinela, y que son acusadamente ferromagnéticos. Adicionalmente, como la mayoría de los materiales cerámicos tienen un punto de fusión elevado y son químicamente inertes, aquéllos son particularmente apropiados para aplica-
10 ciones de alta temperatura, tales como la manipulación de metales, vidrios y escorias fundidos.

Las herramientas cortantes cerámicas, los ferritos y similares, se han producido a partir de materiales sencillos, por ejemplo alúmina, o a partir de mezclas de
20 los mismos, por ejemplo, óxido de níquel y óxido de hierro para formar un ferrito, por procedimientos que implican trituración para reducir la aglomeración, prensado, bien sea en caliente o en frío, y calcinación final para sinterizar el objeto dándole la forma deseada. Sin embargo,
25 un inconveniente común a la casi totalidad de los polvos

415799



cerámicos es su naturaleza inherentemente porosa. Esto, a su vez, contribuye a bajas densidades de compactación en masa y antes de la cochura, lo que da lugar a contraccio-
nes y problemas concomitantes, que incluyen la necesidad
5 de utilizar temperaturas de prensado en caliente extraor-
dinariamente elevadas (y costosas). La resistencia antes
de la cochura es asimismo baja. Ha sido prácticamente im-
posible también conseguir homogeneidad interna entre dos
o más materiales cerámicos debido al hecho de que un gran
10 número de materiales cerámicos son sumamente quebradizos
y se fragmentan al recibir choques. Esto ha excluido sig-
nificativamente la unión por interdispersión en estado só-
lido de tales partículas como se considera en esta memo-
ria.

15 Recientemente, se ha propuesto emplear una ope-
ración de trituración para mejorar la susceptibilidad de
la alúmina a la sinterización, mediante densificación me-
jorada, por medio de molienda con bolas de larga duración,
por ejemplo, hasta 48 horas, en un molino vibratorio. Aun
20 cuando se ha obtenido de este modo una alúmina sinteriza-
da más densa, la misma ha resultado insatisfactoria en
otros aspectos, tales como un aumento en la fragmentación
del polvo, tamaño reducido de los cristalitos, y mayor su-
perficie externa.

25 Por consiguiente, es un objeto de la presente

415799



5 invención facilitar la producción de materiales cerámicos (con inclusión de mezclas) que tienen, por ejemplo, mayores densidades en masa y compactada, menos contracción y, por tanto, exactitud mejorada de dimensiones con respecto a los artículos calcinados, una resistencia mejorada antes de la cochura, y capacidad de ser calcinados a temperaturas más bajas, reduciéndose así el coste y contribuyendo de este modo a conseguir artículos sinterizados de tamaño de grano más fino y mayor resistencia.

10 De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de partículas en polvo densas de un producto cerámico compuesto que tiene una interdispersión íntima de las partículas constituyentes iniciales, una gran superficie interfacial interna dentro de las partículas individuales del polvo producido, estando distribuidas las partículas constituyentes individuales de un modo sustancialmente uniforme con separaciones estrechas entre partículas dentro de las partículas del polvo producido, y una superficie externa menor que
15 la de las partículas individuales iniciales, procedimiento que comprende formar una carga compuesta del medio que produce los choques durante la molienda y las partículas de polvo cerámico a moler, siendo la proporción en peso de medio productor de choques a polvo mayor de 1 : 1, someter la carga en condiciones secas a una molienda de alta
20
25



415799

energía transmisiva de tal modo que las partículas de polvo constituyentes individuales estén continuamente en contacto con las energías de compresión del medio que produce los choques, y continuar tal molienda durante un período de tiempo que sobrepase el punto de umbral de los constituyentes del polvo, estando correlacionado el período de molienda con la proporción en peso de medio de producción de choques a polvo de tal manera que represente un punto por encima de la línea ABC en la Figura 2 de los dibujos que se adjuntan, con lo cual se producen partículas de polvo de un producto cerámico densas, compuestas, y unidas en frío mecánicamente.

Para una mejor comprensión de la presente invención y para mostrar cómo se puede llevar a efecto la misma, se hará a continuación referencia, a modo de ejemplo, a los dibujos que se adjuntan, en los cuales:

La Figura 1 es una representación gráfica de la unión mecánica en frío de alúmina conseguida representando el tiempo de molienda en función del área superficial específica para alúmina molida con dos proporciones diferentes de bolas a polvo, representando la curva E una proporción de bolas a polvo de 5 : 1 y la curva F una proporción de bolas a polvo de 20 : 1.

La Figura 2 es una gráfica de tiempo de molienda en función de proporción de bolas a polvo para polvos cerá



415799

micos que se producen de acuerdo con la presente invención.

La Figura 3 es una gráfica de vida útil de la herramienta en función de la velocidad de corte, en la que se muestra una herramienta cortante de acuerdo con la presente invención (curva G) en comparación con una herramienta cortante cerámica convencional CCF-707, y

la Figura 4 es un gráfico de tiempo de molienda en función del porcentaje de microdeformación, que muestra la alúmina de acuerdo con la presente invención (curva K) en comparación con la alúmina obtenida de acuerdo con la trituración de la técnica anterior.

En el procedimiento de la presente invención, materiales cerámicos pulverizados se someten a molienda de alta energía transmisiva, en seco, para producir partículas del polvo que constituye el producto, densas y compuestas, caracterizándose las partículas del producto por una intradispersión íntima de las partículas de los constituyentes iniciales, una gran superficie interna interfacial en el interior de las partículas del polvo producido individuales, y una superficie externa menor que la de las partículas individuales originales. Un material cerámico simple o una mezcla de dos o más de los mismos se puede someter a molienda de alta energía transmisiva, en seco, con lo cual se producen partículas de composición que tienen constituyentes distribuidos de mo-



415799

do sustancialmente uniforme con separaciones estrechas entre partículas en las partículas de polvo producidas. Las composiciones de polvo cerámicos de dos o más constituyentes son menos quebradizas que los componentes iniciales a partir de los cuales se forman y son, inesperadamente, totalmente homogéneas, estando interdispersadas íntimamente mediante unión mecánica en frío en el estado sólido. Dependiendo del tamaño de partícula de los materiales iniciales y del tiempo de molienda, las separaciones medias entre partículas en el polvo producido de acuerdo con la invención serán usualmente sustancialmente menores de 10 micras, por ejemplo preferiblemente menores de 5 micras ó 1 micra, o incluso mucho menores, por ejemplo de 0,1 micra.

Los polvos cerámicos de la invención molidos en seco con alta energía transmisiva, se caracterizan por densidad mejorada en masa o compactada (por ejemplo, cuando se vierten en un recipiente y se compactan golpeando ligeramente el recipiente), por susceptibilidad mejorada de prensado para proporcionar mejor resistencia antes de la coadura, y por características superiores de prensado en caliente en comparación con materiales idénticos preparados por molienda ordinaria en molinos de bolas, utilizando los últimos medios líquidos para la fragmentación de las partículas o un agente tensoactivo en condiciones



415799

secas para un propósito similar, siendo realizada la trituración en gran parte por acción de la gravedad. Por ejemplo, cuerpos de alúmina pura de tamaño del orden de la micra o inferior a la micra molidos con alta energía transmisiva, secos, se prensan fácilmente en caliente en 15 minutos hasta alcanzar virtualmente una densidad del 100 % a 1.500° C, mientras que la alúmina molida convencionalmente en molinos de bolas alcanza rara vez 100 % de densidad aún cuando se sinterice a temperaturas sustancialmente más altas, por ejemplo, de 1.650° C. Por lo demás, las briquetas de alúmina prensadas y sinterizadas o prensadas en caliente producidas a partir de alúmina preparada de acuerdo con la invención tienen grano fino y poseen uniformidad en la estructura del grano, excediendo rara vez de 10 % aproximadamente la desviación del tamaño medio de grano. Adicionalmente, se produce menos contracción durante la calcinación, contribuyendo esto a la exactitud de dimensiones de la pieza acabada. Los cuerpos prensados en caliente producidos de acuerdo con la invención están sustancialmente desprovistos de porosidad, con inclusión de la porosidad cerrada.

En contraste con la molienda convencional en molinos de bolas de los materiales cerámicos, el tamaño de partícula de los constituyentes del polvo cerámico iniciales se aumenta notablemente por el procedimiento de la



415799

invención en lugar de ser reducido por pulverización, y la superficie externa resulta disminuida en lugar de aumentada. De acuerdo con ello, la transmisión de energía a las partículas molidas tiene que ser lo bastante intensa para ocasionar la unión mecánica en frío de las partículas estando dichas partículas interdispersadas de un modo sumamente íntimo, concepto éste que resulta ser desconocido hasta ahora con respecto al tratamiento de materiales cerámicos considerados normalmente como inertes, por ejemplo, alúmina, y altamente fragmentables debido a su fragilidad inherente. Esta unión mecánica en frío se representa en un sentido general en la Figura 1, representando las curvas alúmina molida en seco con alta energía transmisiva para dos proporciones diferentes de bolas a polvo, a saber 5 : 1 (curva E) y 20 : 1 (curva F). Se observará en la Figura 1 que durante aproximadamente 15 minutos (curva E) y durante aproximadamente 7 a 8 minutos (curva F) respectivamente, la alúmina estuvo sufriendo pulverización; después de dicho tiempo, en cambio, las partículas se unieron mecánicamente, disminuyendo al propio tiempo el area superficial.

Otro efecto acompañante (además del crecimiento de las partículas y la disminución de la superficie externa), de la molienda en seco con alta energía transmisiva tal como se considera en esta memoria, en particular cuando



415799

do la carga inicial comprende partículas del orden de tamaño de la micra (menores de 20 micras) o de tamaño inferior a la micra, es el ensanchamiento de las líneas de Rayos X. En el caso de la alfa-alúmina pura que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 0,3 micras, los cinco picos identificables por Rayos X siguen exhibiendo ensanchamiento a medida que se lleva a cabo la molienda intensiva en seco, por ejemplo, en un molino Spex de alta energía con una proporción de bolas a polvo de 20 : 1, durante períodos de hasta 3 horas y mayores. En contraste, la molienda en seco del mismo material en un molino de bolas ordinario no da como resultado ensanchamiento alguno importante de las líneas de Rayos X al cabo de 24 horas.

La molienda en seco con alta energía transmisiva se puede llevar a cabo en máquinas de alta energía tales como el molino de desgaste por frotamiento Szegvari, el molino de sacudidas de laboratorio de alta velocidad (molino "Spex") o incluso en molinos de bolas vibratorios, pero la proporción del medio que produce los choques, tal como bolas al polvo debería ser como mínimo de 3 : 1, preferiblemente al menos de 5 : 1, siendo lo más ventajoso una proporción de al menos 15 : 1. Durante el transcurso del procedimiento, tiene también lugar pulverización tanto de los constituyentes iniciales como de los consti-



415799

tuyentes interdispersados unidos mecánicamente en frío, siendo al parecer un lugar principal de las acciones de unión y pulverización la superficie del medio que produce los choques, por ejemplo, bolas, las cuales pueden ser
5 de acero, carburo de wolframio, níquel o alúmina. La molienda en seco con alta energía transmisiva es tal que las partículas de polvo constituyentes individuales se ponen en contacto continuamente con las energías de compresión del medio que produce los choques causantes de
10 la molienda.

En la realización de la invención, es importante que la estructura de la red superficial de los polvos cerámicos se rompa, se altere o resulte desorganizada de cualquier otro modo por el bombardeo en seco con alta
15 energía transmisiva a fin de que se forme un número considerable de defectos en la superficie. Tales defectos son necesarios para hacer posible que tengan lugar finalmente la unión por interdispersión y el crecimiento de las partículas, ya que de lo contrario tendrá lugar fundamentalmente una simple aglomeración (aglomeración ha ocasionado en gran parte el empleo de medios líquidos y agentes
20 tensioactivos líquidos hasta ahora). Puede hacerse referencia a la aparición del fenómeno de la unión mecánica en frío como el "punto de umbral" y se representa como la
25 región "X" en las curvas de la Figura 1. Representa el



415799

punto aproximado en el tiempo durante el cual la pendiente de la curva de pulverización en función de unión está cambiando desde una zona de pulverización (los polvos se pulverizan o fragmentan fundamentalmente) a una zona neutra (siendo la tangente a la curva aproximadamente cero, en cuyo punto ni la pulverización excede de manera importante a la unión, ni ésta a aquélla), y luego a un valor de zona de unión (con predominio del crecimiento de la partícula y de reducción de la superficie externa). La molienda debería continuarse hasta bastante más allá del "punto de umbral", a fin de que se produzcan partículas cerámicas densas, compuestas, y unidas mecánicamente en frío.

El período de molienda total, como será comprendido por los expertos en la técnica, no se puede definir con precisión, dado que evidentemente dependerá de los polvos cerámicos particulares que se estén moliendo, y de la cantidad de energía transmitida desde el medio que produce los choques al polvo, con inclusión de la proporción de bolas a polvo. No obstante, es necesario que la correlación entre la proporción en peso del medio que produce los choques al polvo por una parte y el tiempo de molienda por la otra sea tal que represente un punto situado por encima de la curva ABC y ventajosamente, y de un modo sumamente beneficioso, por encima de la curva ADC



415799

de la Figura 2. Se verá que una proporción en peso de bolas a polvo menor de 1 : 1 se considera como insatisfactoria cualquiera que sea el tiempo de molienda, por lo que la proporción en peso del medio que produce los choques al polvo tiene que ser mayor de 1 : 1.

Es importante que la molienda se lleve a cabo en seco y que se evite el empleo de agentes de separación, lubricantes, o detergentes, sólidos o líquidos en el molino, ya que de lo contrario la unión por interdispersión y el aumento en la superficie interfacial interna que caracterizan a los polvos molidos intensamente en seco producidos por la invención se ven interferidos indeseablemente, o incluso impedidos. El aumento en la superficie interfacial interna se puede medir por una combinación de la disminución en el tamaño de los cristallitos medido por el ensanchamiento de las líneas de Rayos X, el aumento del tamaño de partícula medido por medio del microscopio electrónico, y la disminución de la superficie externa específica medida por medio del aparato B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller).

A medida que progresa la molienda intensiva, aumenta la homogeneidad interna del polvo producido hasta un máximo que se alcanza en un tiempo de molienda óptimo, el cual, como se apreciará por los expertos en la técnica, se considera que es principalmente función del sistema de



415799

polvo que se esté moliendo. La continuación de la molienda después de ello no parece mejorar la homogeneidad del polvo producido. El grado de homogeneidad puede determinarse por la microsonda de haz electrónico, por el microscopio electrónico de examen minucioso, y técnicas similares. En algunos casos, la molienda intensiva en seco proporciona homogeneidad en el producto en una escala que se aproxima a la molecular, punto éste que sobrepasa la capacidad de los dispositivos de medición asequibles en la actualidad.

En la realización de la molienda en seco de alta energía transmisiva de acuerdo con la invención, usualmente es necesario emplear una carga que comprende el medio que produce los choques junto con el material en polvo que ha de molerse. La carga total se somete luego a fuerzas de aceleración tales que una porción sustancial de los elementos que constituyen el medio que produce los choques causante de la molienda, por ejemplo, elementos de bolas, se mantenga continua y cinéticamente en un estado de movimiento relativo. Para resultados óptimos, es ventajoso mantener una porción principal, por ejemplo, 75 % ó más, de los elementos del medio que produce los choques fuera de contacto estático consigo mismos, siendo las fuerzas de aceleración cinéticas causantes de que un número sustancial de los elementos choquen repetidamente entre



415799

sí. Es difícil alcanzar un tal estado de activación cinética de una gran proporción de los elementos que constituyen el medio que produce los choques, por ejemplo, bolas, en el molino de bolas ordinario, en el cual usualmente una proporción sustancial de los elementos constituidos por las bolas, a saber, aquéllas que se encuentran en la porción inferior de la carga de bolas, permanece en contacto estático en masa. Usualmente, sólo puede decirse que son cinéticamente activas las bolas comprendidas en la zona de cascada activa de un molino de bolas ordinario.

Ventajosamente, al menos el 50% de los elementos que forman el medio de producción de los choques presentes en la carga debería mantenerse en un estado altamente activado, preferiblemente al menos el 60% y más preferiblemente al menos el 80%. Usualmente es necesario que la energía mecánica se aplique a los elementos de bolas multidireccionalmente, tal como mediante la aplicación de un movimiento vibratorio u oscilatorio a las bolas. Como ejemplo, el molino de sacudidas de alta velocidad (molino Spex) oscila a ritmos de hasta 1200 ciclos o más por minuto, sometiendo los elementos que constituyen el medio que produce los choques presentes en el molino a velocidades de hasta aproximadamente 300 centímetros por segundo. En un tal molino, la proporción de elementos de bolas en peso al peso del polvo que se está moliendo puede ser relativamente baja, por

415799



ejemplo, de al menos 3:1 o mayor. A los niveles inferiores de fuerza mecánica aplicada que se pueden conseguir en la práctica en el molino de sacudidas de alta velocidad, es usualmente necesario que la proporción en peso de los
5 elementos de trituración, por ejemplo, bolas, al polvo que se está moliendo sea mayor, por ejemplo, de al menos 10:1 o superior.

El tamaño de partícula de los materiales pulverizados que se pueden tratar de acuerdo con la invención
10 puede variar dentro del intervalo que va desde 0,01 a 150 micras, sin exceder preferiblemente de 0,05 a 10 micras. Los polvos iniciales gruesos, por ejemplo, de aproximadamente 40 micras de tamaño medio de partícula, tienden a prolongar el tiempo de molienda dado que las partículas tienen que ser pulverizadas en el molino antes que
15 pueda obtenerse una dispersión homogénea con gran área interfacial.

Para proporcionar a los expertos en la técnica una mejor comprensión de la invención, se dan los ejemplos
20 que siguen.

EJEMPLO I

Una carga de acuerdo con la invención, constituida por 1,66 gramos de óxido de níquel de tamaño de grano inferior a una micra y 3,34 gramos de óxido de hierro
25



415799

férrico (Fe_2O_3) de tamaño de grano inferior a una micra, se molió en seco en un molino Spex con 100 gramos de bolas de acero S.A.E. 52100 (acero normalizado por la Society of Automotive Engineers, de intervalos de composición nominal
5 0,95 a 1,1 % de C, 0,25 a 0,45 % de Mn, 1,3 a 1,6 % de Cr, y el resto de Fe) a una proporción de bolas a polvo de 20 : 1 durante 45 minutos de acuerdo con el procedimiento de la invención. Cuando el material así molido se trató
10 térmicamente en oxígeno a una baja temperatura de reacción de 900°C durante una hora, se encontró que el 81 % de la mezcla había reaccionado para formar ferrito de níquel. Por el contrario, cuando una mezcla de los mismos materiales en las mismas proporciones, es decir una carga de acuerdo con la invención, se molió con bolas en un molino
15 de bolas ordinario (es decir, que no era de alta energía transmisiva) a una proporción de bolas a polvo de 20 : 1 durante 8 horas, se encontró que el producto de polvo resultante, cuando se calentó en oxígeno a 900°C durante una hora producía solamente una proporción del 63 % de
20 ferrito de níquel por reacción.

EJEMPLO II

Una carga de acuerdo con la invención, constituida por 1.153 gramos de óxido de níquel de tamaño de grano inferior a una micra y 2.479 gramos de óxido de hierro
25



415799

férrico (Fe_2O_3) de tamaño de grano inferior a una micra, se molió en seco en un molino de desgaste por frotamiento Szegvari 4-S con 72,64 kg de bolas de acero SAE 52100 a una proporción de bolas a polvo de 20 : 1 durante 7,5 ho-
5 ras de acuerdo con el procedimiento de la invención. Cuando el material así molido se trató térmicamente en oxígeno a 900° C durante una hora, se encontró que había reaccionado el 90 % de la mezcla para formar ferrito de níquel. Por el contrario, cuando se molió con bolas una mezcla de
10 los mismos materiales en las mismas proporciones, es decir una carga de acuerdo con la invención, en un molino de bolas ordinario (es decir, que no era de alta energía transmisiva) con una proporción de bolas a polvo de 20 : 1 durante 8 horas, se encontró que el producto resultante,
15 cuando se calentó en oxígeno a 900° C durante una hora, producía solamente una proporción de ferrito de níquel del 63 % por reacción. Esto indica que la invención puede llevarse a la práctica sobre una base de escala industrial.

EJEMPLO III

20

Una carga de acuerdo con la invención, constituida por 15 gramos de alúmina de alta pureza que tenía un tamaño de partícula de aproximadamente 0,05 micras se molió en el molino Spex en condiciones secas durante 90 minutos utilizando bolas de acero con una proporción de bo-
25



415799

las a polvo de 3 : 1 de acuerdo con el procedimiento de la invención. Una porción del polvo así molido se prensó en caliente a 16,9 meganewtons por metro cuadrado (MN/m^2) a 1.500° C durante 15 minutos en una matriz cuadrada de grafito en forma de una pieza en tosco de herramienta cor-
5 tante. La pieza en tosco de la herramienta tenía una densidad de 100 %, un tamaño de grano de aproximadamente 2 micras, un diámetro de grano uniforme que no se desviaba del valor medio más del 10 %, y una dureza Rockwell "A"
10 de 92,5. La pieza en tosco se afiló para producir una punta de 19 x 19 x 4,8 milímetros de tamaño utilizando muelas de diamante, teniendo la muela de acabado diamantes de un tamaño de 42 micras o menores, de concentración 100 %. Se esmeriló luego un radio de talón de 1,6 milí-
15 tros en cada vértice de la punta, y se acabó utilizando un rectificador manual ligero.

Las puntas de herramientas preparadas como se ha descrito, se compararon luego en lo referente a vida útil de la herramienta, con una punta de herramienta ce-
20 rámica comercial CCT-707 (un producto de Carborundum Company, fabricado en alúmina de alta pureza y elevada densidad) de las mismas dimensiones. El material de ensayo estaba constituido por barras de acero SAE 4340 (acero normalizado por la Society of Automotive Engineers, de
25 intervalo de composición nominal 1,65 - 2 % de Ni, 0,7 -



415799

0,9 % de Cr, 0,2 - 0,3 % de Mo, 0,38 - 0,43 % de C,
0,6 - 0,8 % de Mn, y el resto de Fe) que tenían inicial-
mente 150 milímetros de diámetro por 457 mm. de longitud,
templadas y revenidas para darles una dureza Rockwell "C"
5 de 50 a 52. No se empleó fluido de corte alguno en los
ensayos. Las puntas de las herramientas se montaron en un
soporte de herramientas y se pusieron en contacto con el
material de ensayo con menos 5° de ángulo de inclinación
hacia atrás y lateral, 15° de ángulo de corte oblicuo,
10 15° de ángulo de filo en el extremo y 5 ° de ángulo de
incidencia. Se utilizó una profundidad de corte de 1,27
mm., con una alimentación de 0,127 mm. por revolución. Se
midió el desgaste de la herramienta con un microscopio
desplazable que tenía una capacidad de medida de 0,0025
15 mm. Como punto final de la vida útil de la herramienta
se consideró un desgaste lateral uniforme de 0,38 mm. o
un desgaste localizado de 0,76 mm., lo que ocurriese an-
tes.

Se llevaron a cabo ensayos a 3 velocidades de
20 corte en cada caso para trazar una curva representativa
de vida útil de la herramienta para cada una de las he-
rramientas. En muchos ensayos, la longitud del corte sobre
pasaba a la longitud de la barra de ensayo, con el resul-
tado de que cada corte sucesivo se efectuaba sobre un diá-
25 metro de barra reducido. En tales casos, se promedió la



415799

velocidad de corte en toda la longitud del corte. Los datos obtenidos demostraron que, para una vida útil total de 30 minutos, las herramientas fabricadas de acuerdo con la invención tenían una velocidad de corte de 274,3 cm. de superficie por segundo, mientras que la herramienta comercial demostró una velocidad de corte de sólo 203,2 cm. de superficie por segundo. En las condiciones de ensayo empleadas, la velocidad de corte determinada para la herramienta comercial reprodujo muy aproximadamente los datos obtenidos para la herramienta comercial en un laboratorio de ensayos normalizados en relación con el corte del mismo tipo de acero.

La Figura 3 ofrece una comparación de la vida útil de la herramienta en función de la velocidad de corte de la alúmina arriba descrita (curva G) con la herramienta cerámica CCT-707 (curva H). Utilizando una velocidad de corte de 203,2 cm. de superficie por segundo, la herramienta de alúmina fabricada a partir de polvo producido de acuerdo con la invención exhibe una vida útil de la herramienta más de un 300 % mayor que la de la herramienta cerámica convencional CCT-707.

EJEMPLO IV

Con objeto de demostrar el efecto de la molienda seca de alta energía transmisiva sobre la estructura de



415799

Los cristallitos de alúmina, una carga de polvo de alfa-
álumina de alta pureza que tenía un tamaño de partícula
de 0,3 micras se molio en seco en un molino Spex (en at-
mósfera de aire) durante períodos de tiempo de hasta 3
horas de acuerdo con el procedimiento de la invención.

5 Se tomaron del molino muestras de polvo a intervalos, y
se examinaron por Rayos X utilizando la técnica de Anchura
Integral. Los resultados se presentan en la Tabla siguien-
te:

TABLA

10

Análisis por Rayos X de Al_2O_3 Molida con una Relación
BOLAS : Polvo de 20 : 1

15

Muestra	Tamaño de los Cris- talitos (milimicras)	Deformación (%) * x
Tal como se recibió	58,2	0,02
Molida en molino Spex durante 15 min.	20,2	0,2
Molida en molino Spex durante 30 min.	16,7	0,3
Molida en molino Spex durante 60 min.	12,8	0,4
20 Molida en molino Spex durante 90 min.	15,2	0,5
Molida en molino Spex durante 120 min.	12,5	0,54

20

* A partir de 5 máximos de Rayos X

25

415799



Se observará que el tamaño de los cristaltos se redujo a valores apreciablemente inferiores a 20 milimicras en 30 minutos o menos, y que se alcanzó una microdeformación superior al 0,5 % en menos de 2 horas en el caso de la alúmina tratada de acuerdo con la invención (curva K de la Figura 4), alúmina que tenía un color negro grisáceo.

La operación de trituración de alúmina previamente propuesta a que se ha hecho referencia en la página 3 de esta memoria descriptiva, dió como resultado una alúmina (curva J de la Figura 4) que tenía un tamaño de cristaltos comprendido entre 40 y 50 milimicras y una microdeformación de sólo 0,3 % después de 48 horas de molienda. La alúmina fabricada de acuerdo con la presente invención se caracteriza por un tamaño de cristaltos menor de 25 milimicras, por ejemplo, de 20 milimicras o menor, y ventajosamente no mayor de 17,5 ó 15 milimicras, particularmente en combinación con una microdeformación de 0,3 % o mayor, por ejemplo, de 0,35 % ó 0,4 % a 0,5 % y mayor.

El procedimiento de la presente invención proporciona un período de molienda notablemente reducido en comparación con la molienda convencional con bolas, y esto representa una ventaja económica indudable, aparte de suministrar un producto de calidad superior. Este producto puede obtenerse después de moler durante períodos de media

415799



hora a tres horas en lugar de la molienda de 8 a 48 horas
necesaria en el caso de los procedimientos clásicos. Esta
acusada diferencia en período de molienda se puede ver
en la Figura 4, en la cual, considerando sólo la microde-
5 formación, se alcanzó un nivel de 0,3 % de deformación pa-
ra la alúmina de la curva J en 48 horas (valor que no me-
joró después), en comparación con el período de aproxima-
damente media hora (o menos) a una hora requerido por la
alúmina preparada de acuerdo con la presente invención
10 y representada por la curva K.

Además, la existencia de porosidad intragranu-
lar se ve notablemente inhibida de acuerdo con la presen-
te invención. Esto es atribuible a la estructura de grano
fino del producto prensado en caliente o prensado y sinte-
15 rizado. Si los granos aumentan de tamaño, la porosidad
intragranular es una consecuencia probable y, como es sa-
bido, es virtualmente imposible su eliminación. Además de
ello, debería subrayarse que la estructura de grano de
los polvos producidos de acuerdo con la invención es se-
20 mejante a bloques más bien que semejante a placas, siendo
la proporción entre dimensiones de los granos de los pol-
vos producidos menor que aproximadamente 10 : 1. Esto es
ventajoso por conseguirse así características de compacta-
ción satisfactorias y propiedades mecánicas uniformes en
25 todas direcciones, esto es, que las partículas compuestas



415799

están desprovistas de efectos anisótropos perjudiciales.

La posibilidad de producir por el procedimiento de la invención polvos que tienen homogeneidad en escala de tamaños pequeños, se extiende a una gran diversidad de compuestos metálicos sólidos, por ejemplo, óxidos metálicos, y mezclas de tales compuestos. Las proporciones de los constituyentes dentro de una mezcla se pueden variar desde unas pocas centésimas por ciento hasta aproximadamente 100 % a expensas de los otros, siendo todavía homogéneos los polvos producidos. Este hecho indica que se puede utilizar la invención en la producción de artículos tales como un semiconductor de óxido de níquel cargado con óxido de litio.

La invención es aplicable a una gran diversidad de productos cerámicos y combinaciones de productos cerámicos que incluyen compuestos tales como los óxidos de aluminio, titanio, magnesio, berilio, silicio, calcio, lantano, cerio, itrio, hierro, níquel, cobalto, cobre, manganeso, tántalo, niobio, torio, zirconio, hafnio, antimonio, zinc y cromo, los carburos de silicio, boro, zirconio, hafnio, tántalo, vanadio, molibdeno, wolframio, niobio y titanio, los boruros de los metales de alto punto de fusión de los grupos periódicos cuarto, quinto y sexto, nitruros de alto punto de fusión tales como los de berilio, boro, aluminio, silicio, los de los elementos lantá-



415799

nidos y actínidos, los de escandio, titanio, vanadio, itrio, zirconio, niobio, hafnio y tántalo, e incluso sulfuros tales como los de cerio y torio.

El procedimiento de la invención es particularmente aplicable, con una etapa subsiguiente de calentamiento de las partículas del producto en presencia de oxígeno, en la producción de espinelas, tales como ferrito de níquel; ferritos hexagonales, por ejemplo, ferrito de bario, titanatos, con inclusión de titanato de bario; y granates, tales como el granate de itrio y hierro.

Como resultará claro para los expertos en la técnica, la invención debe diferenciarse de aquellos procedimientos para la producción de "aglomerados de polvo" que son esencialmente agrupaciones o masas de polvo suelto (algunas veces compactado), y también de aquellos procedimientos que implican soldadura, en los cuales un constituyente está unido simplemente a otro, habiendo en tales procedimientos conocidos una ausencia clara de unión por interdispersión íntima y homogénea en estado sólido.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 12 de Junio de 1.972 con el número 261.798, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



415799

N O T A

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para producir partículas en polvo densas de un producto cerámico compuesto que tiene una interdispersión íntima de las partículas constituyentes iniciales, una gran superficie interfacial interna dentro de las partículas individuales del polvo producido, estando distribuidas las partículas constituyentes individuales de un modo sustancialmente uniforme con separaciones estrechas entre partículas dentro de las partículas del polvo producido y un área superficial menor que la de las partículas individuales iniciales, procedimiento que comprende formar una carga compuesta del medio que produce los choques durante la molienda y las partículas de polvo cerámico a moler, siendo la proporción en peso de medio productor de choques a polvo mayor que 1 : 1, someter la carga en condiciones secas a una molienda de alta energía transmisiva de tal modo que las partículas de

15

20

25

m/e

16.7.73

- 27 -



415799

polvo constituyentes individuales estén continuamente en contacto con las energías de compresión del medio que produce los choques, y continuar tal molienda durante un período de tiempo que sobrepase el punto de umbral de los
5 constituyentes del polvo, estando correlacionado el período de molienda con la proporción en peso de medio de producción de choques a polvo de tal manera que represente un punto por encima de la línea ABC de la Figura 2 de los dibujos que se adjuntan, con lo cual se producen
10 partículas de polvo de un producto cerámico densas, compuestas, y unidas en frío mecánicamente.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la proporción en peso y el tiempo de molienda están correlacionados para dar un punto situado por encima de la curva ADC de la Figura 2.
15

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, en el que la proporción en peso del medio que produce los choques al polvo cerámico es como mínimo de 3 : 1.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, en el que la proporción en peso del medio que produce los choques al polvo cerámico es como mínimo de 10 : 1.
20

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que se muelen al
25



415799

menos dos constituyentes cerámicos diferentes.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que los constituyentes del polvo inicial comprenden óxido de níquel y óxido de hierro férrico.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que al menos el 50 % del medio que produce los choques se mantiene con gran actividad en un movimiento desordenado con relación al polvo.

8ª.- Un procedimiento en el que las partículas de polvo que constituyen el producto cerámico producido de acuerdo con la reivindicación 1ª se calientan en presencia de oxígeno.

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, aplicado a la producción de una espinela, un ferrito hexagonal, un titanato o un granate.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, aplicado a la producción de ferrito de níquel.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, aplicado a la producción de ferrito de bario.

12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, aplicado a la producción de titanato de bario.

13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, aplicado a la producción de granate de itrio

m/c

16.7.73

415799



y hierro.

5 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, en el que alúmina es el constituyente inicial o uno de los constituyentes iniciales.

10 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14ª, en el que el constituyente inicial es alúmina a la que se confiere un tamaño de cristalitas menor de 25 milimicras y una microdeformación de al menos 0,3 %.

16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15ª, en el que se confiere a la alúmina un tamaño de cristalitas menor de 20 milimicras.

15 17ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15ª, en el que se confiere a la alúmina un tamaño de cristalitas no mayor de 15 milimicras y una microdeformación de al menos 0,35 %.

20 18ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16ª, en el que confiere a la alúmina una microdeformación de al menos 0,4 %.

25 19ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14ª, aplicado a uno o más de los óxidos de aluminio, titanio, magnesio, berilio, silicio, calcio, lantano, cerio, itrio, hierro, níquel, cobalto, cobre, manganeso, tántalo, niobio, torio, zirco-

ME



5 nio, hafnio, antimonio, zinc y cromo, de los carburos de silicio, boro, zirconio, hafnio, tántalo, vanadio, molibdeno, wolframio, niobio y titanio, de los boruros de los metales de alto punto de fusión

10 de los grupos cuarto, quinto y sexto de la tabla periódica, de los nitruros de alto punto de fusión de berilio, boro, aluminio, silicio, los lantánidos y los actínidos, escandio, titanio, vanadio, itrio, zirconio, niobio hafnio y tántalo, y de los sulfuros de cerio y torio.

20ª.- Un procedimiento para producir partículas en polvo densas de un producto cerámico compuesto.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, 13 FEB 1974

P.A. ANTONIO DE MENDOZA

Director

750708

I, III



415799

415799

FIG. 1

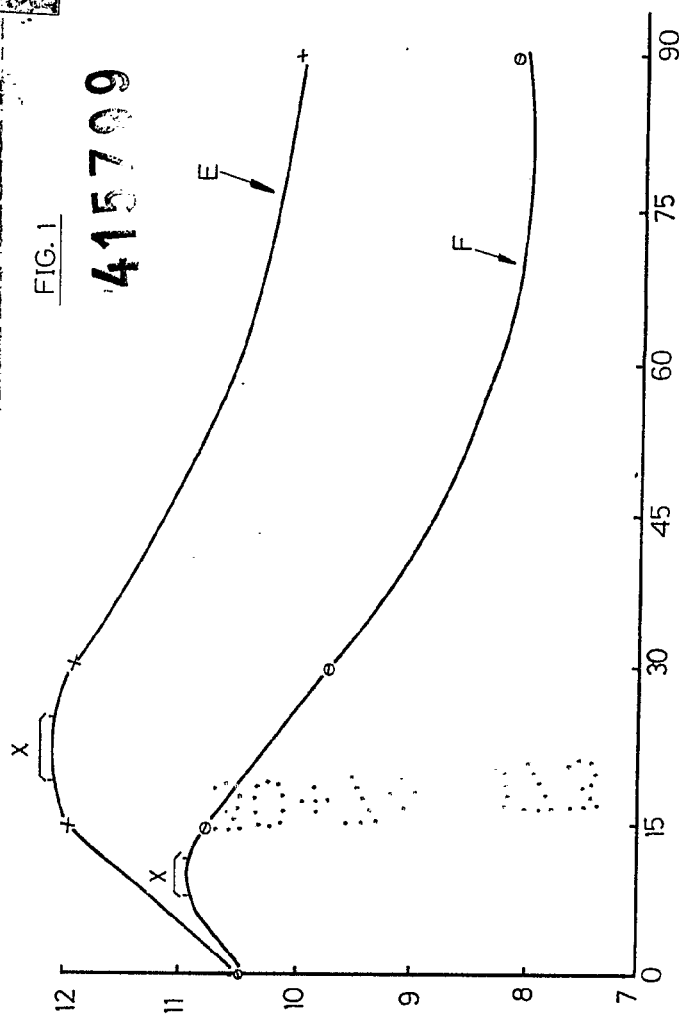
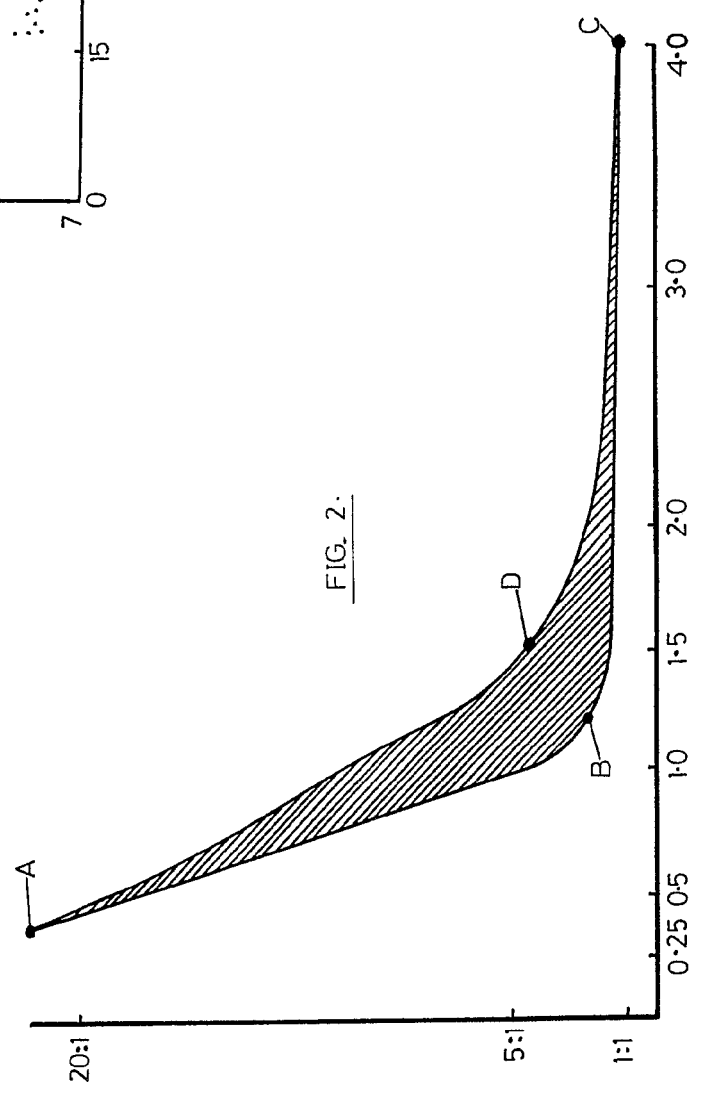
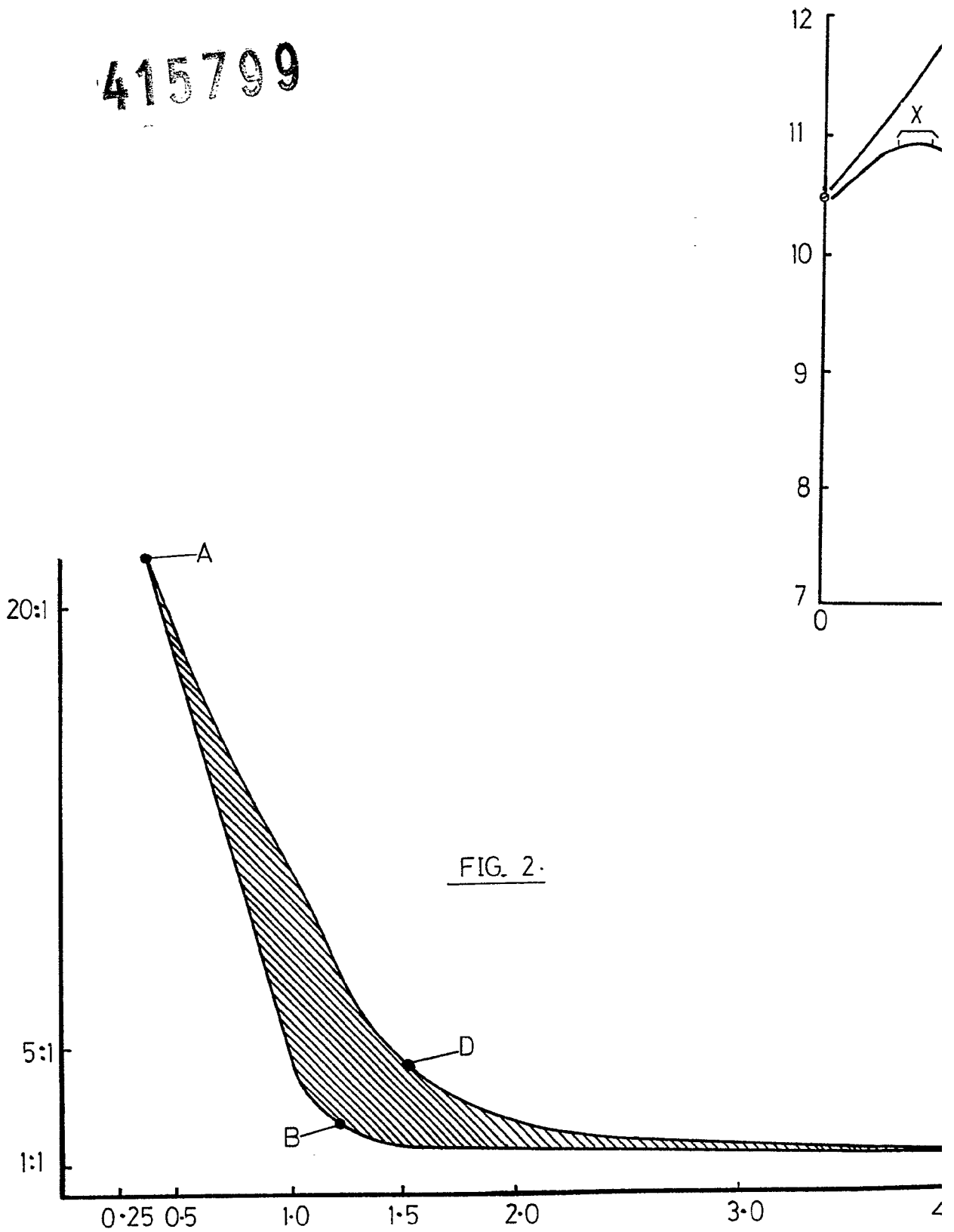


FIG. 2.



Handwritten signature or initials.

415799



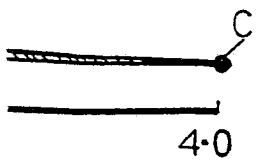
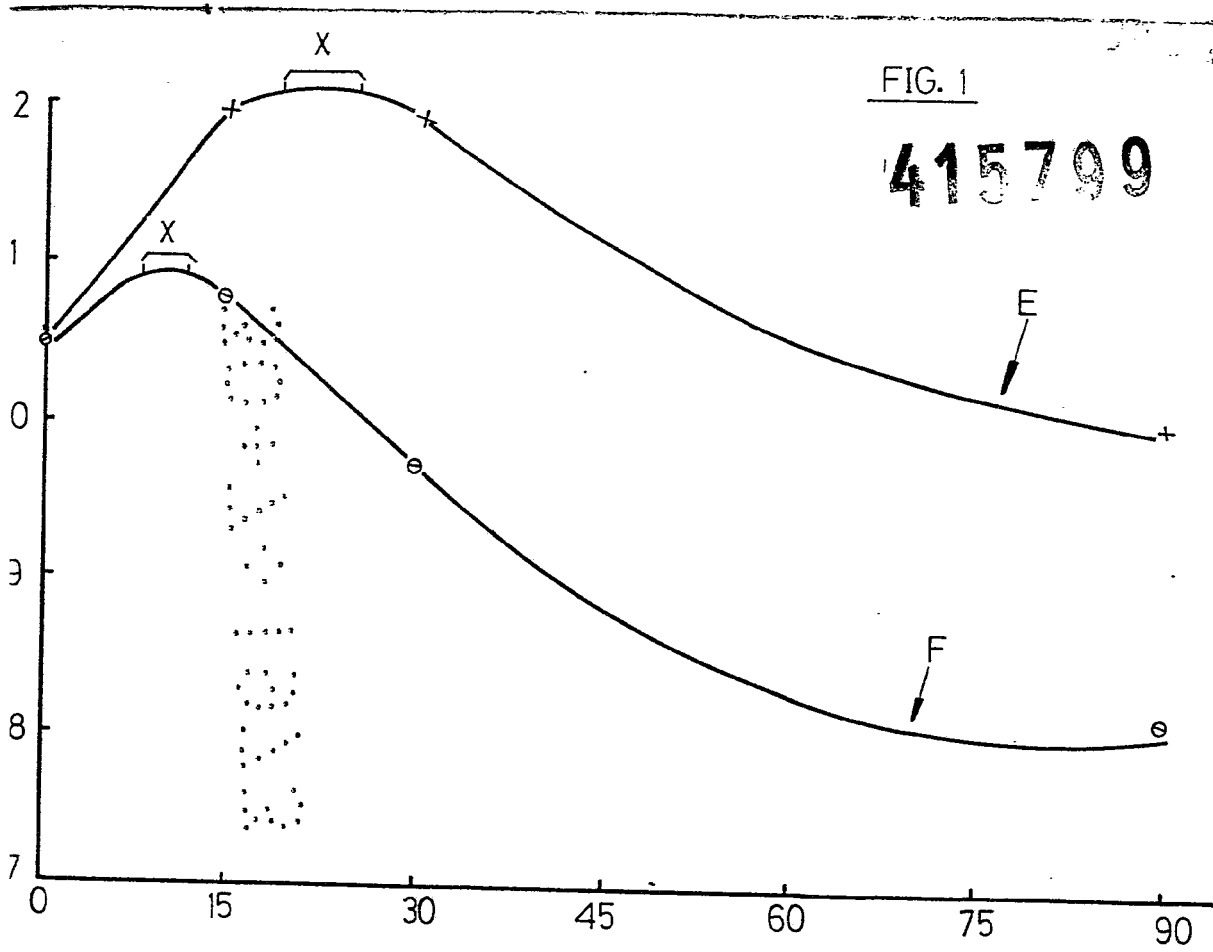
750778

I, III



FIG. 1

415799

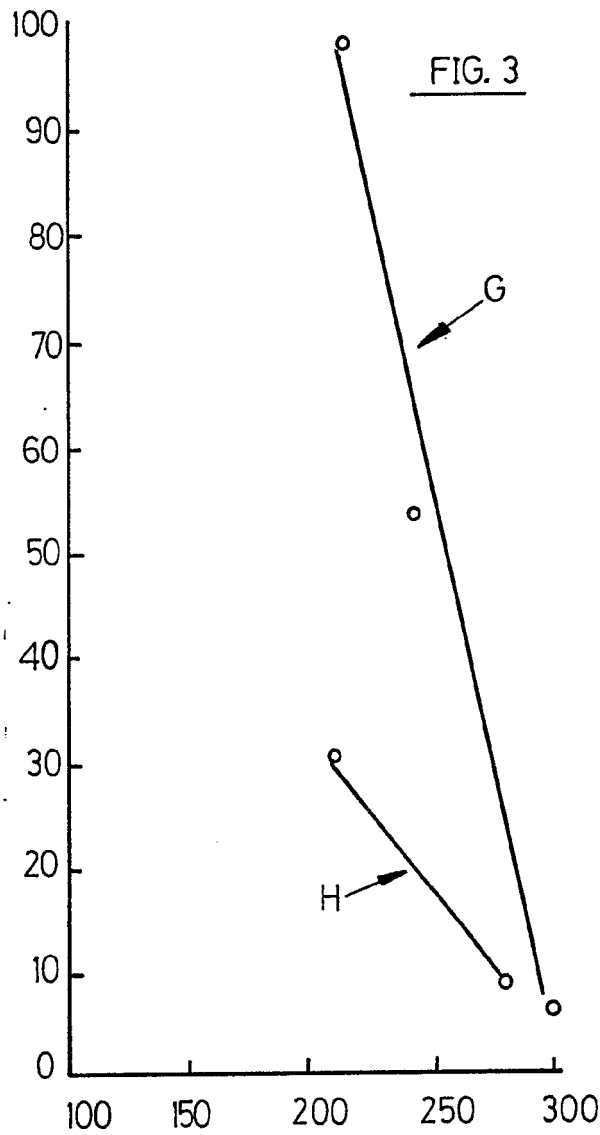


Handwritten signature

P. 5422X



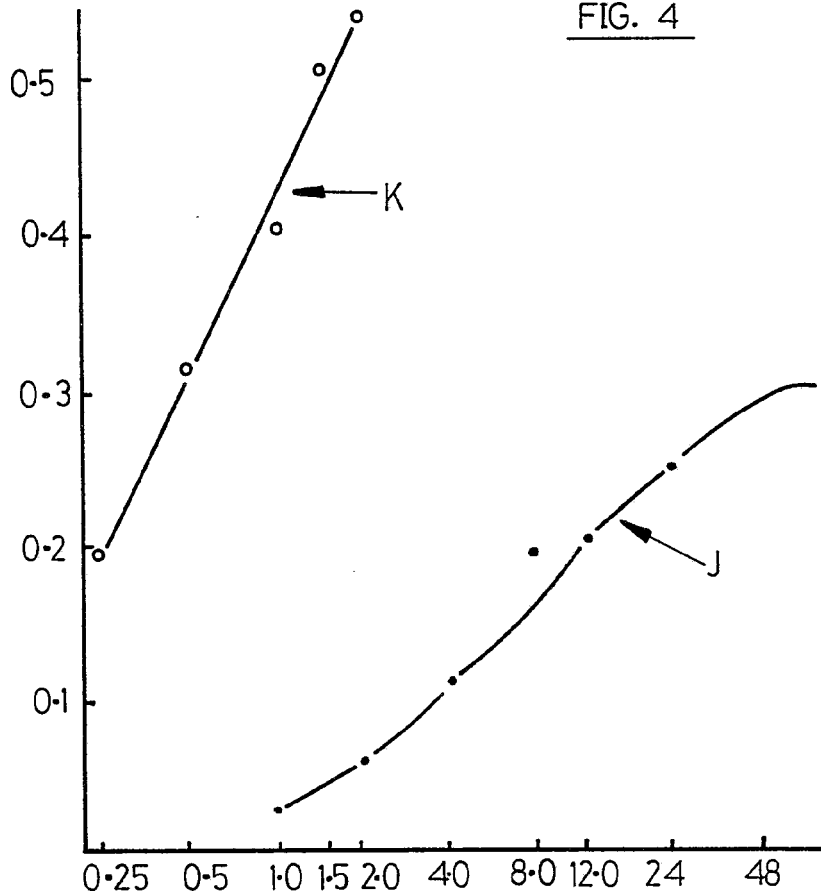
415799



INTERNATIONAL NICKEL LIMITED
[Handwritten signature]



415799



[Handwritten signature]