



425419

memoria descriptiva

425419

F.E. 7-1-76

Int. Cl.:	C09K

CLASE DE REGISTRO	Una Patente de Invención, por veinte años en España.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	General Electric Company. - sociedad de EE.UU. -
RESIDENCIA Y DOMICILIO	Schenectady, N.Y. 12305 (EE.UU.) 1 River Road.
<input type="checkbox"/> OBJETO	"Procedimiento para la obtención de partículas de nitruro de boro abrasivo conteniendo fósforo".
INVENTOR	John David BIRLE, de EE.UU.
PRIORIDAD	Solicitud patente U.S. Serie No. 352.884 del 20 de abril de 1973.

77



425419

- 1.-

1
5
10
15
20
25
30

El nitruro de boro es conocido en una forma blanda y en dos formas duras. La forma blanda es un cristal hexagonal, que es análogo al grafito y es útil como lubricante. En la forma dura, las partículas del material poseen una dureza, que se acerca a la del diamante. Los discos abrasivos que utilizan nitruro de boro abrasivo son superiores a las ruedas abrasivas, que usan partículas de diamante u otro abrasivo cuando se usan para amolar aceros duros para herramientas.

Ninguno de los tipos abrasivos duros de nitruro de boro se han encontrado en la naturaleza. La transformación de la forma hexagonal blanda a la forma dura, teniendo una configuración cristalina cúbica, correspondiente a la configuración del cristal de zincblenda, se describió en la patente de EE.UU. de Wentorf n.º. 2.947.617. La transformación de la forma blanda de nitruro de boro en forma cristalina hexagonal dura, teniendo una estructura de cristal atómica correspondiente a la wurtzita se describió en la patente de EE.UU. de Bundy y otros, n.º. 3.212.851. El presente invento se aplica sólo al nitruro de boro cúbico de la estructura de la zincblenda, preparado por transformación catalítica de la forma blanda de nitruro de boro hexagonal.

La transformación catalítica de Wentorf usó como materiales catalizadores, metales alcalinos, metales alcalino-térreos, plomo, antimonio, estaño y nitruros de todos estos metales. La presencia de uno o varios de estos materiales catalizadores permite que tenga lugar la transformación

425419

77 A



- 2.-

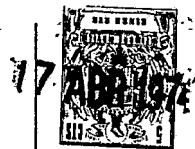
1 en la región estable de nitruro de boro cúbico del diagrama de fase en un punto cercano a la línea de equilibrio de tal diagrama.

5 Durante la producción de nitruro de boro cúbico, una pequeña cantidad de material catalizador es atrapada en la estructura del cristal. La cantidad residual de material catalizador, presente en la estructura de cristal, puede ser aumentada por otros materiales presentes durante la transformación. Por ejemplo, grafito o negro de carbono puede añadirse a la carga para procurar cristales de nitruro de boro cúbico conteniendo partículas de carbono. Tales partículas mejoran la calidad abrasiva del cristal final. Otros aditivos o dopantes pueden ser incluidos en la carga inicial para producir una partícula abrasiva final conteniendo tales aditivos o dopantes. El uso de berilio como un dopante para hacer nitruro de boro cúbico eléctricamente conductivo se describe en la patente de EE.UU. de Wentorf nº 3.078.232. El uso de silicio y germanio para este objeto se describe en la patente de EE.UU. de Wentorf nº. 3.141.802. El uso de selenio y azufre se describe en la patente de EE.UU. de Wentorf nº. 3.216.942.

15
20
25 De acuerdo con el presente invento se ha descubierto que cristales de nitruro de boro cúbico, en que está incorporado fósforo, no sólo son muy tenaces, sino también cristales muy regulares. Cuando tales cristales con incorporados como partículas abrasivas en trabazón vítreo, trabazón de metal o discos amoladores de trabazón de resina, dan resultados mejorados en el amolado de aceros puros para herra

30

425419



- 3.-

1

mientas.

5

10

15

20

25

30

Dos criterios para determinar la utilidad de varios nitruros de boro cúbicos son (1) la distribución de tamaño de partícula producida por la formulación y (2) el índice de friabilidad. Al determinar el índice de friabilidad los cristales de un tamaño de malla dado se someten a repetido impacto y la pérdida de tamaño de los cristales, debido a fractura, se mide entonces. Se usan para este propósito muestras de medio gramo. El índice de friabilidad es el tanto por ciento de pérdida hasta el próximo tamaño de malla normalizado menor. Así, cuanto más alto sea el índice de friabilidad, tanto más débil será el cristal. Por lo tanto, es deseable que el procedimiento usado produzca no sólo un cristal de bajo índice de friabilidad, sino también cristales en los alcances de dimensiones que están en la máxima demanda, comercialmente.

Cuando cristales de nitruro de boro cúbico están saturados con fósforo, el fósforo está presente hasta alrededor de 0,042 % de peso en el cristal. Mientras proporciones inferiores de fósforo producen cristales mejorados, la forma preferida de poner en práctica el invento es con fósforo presente a alrededor del punto de saturación. Naturalmente, tiene que estar presente un tanto por ciento mucho más elevado de fósforo que, 0,042% de peso en la carga inicial, con el fin de tener un producto final, que esté saturado con fósforo. Preferentemente la carga inicial, contiene de 0,5 a 7,0 por ciento de fósforo. En la práctica del invento, la carga inicial es sometida a temperaturas y presiones en la



425419

- 4.-

1

región cúbica estable del diagrama de base cúbica - hexagonal durante un periodo desde 2 a 20 minutos y preferentemente durante un periodo de 6 a 15 minutos.

5

De acuerdo con el procedimiento usual, la carga conteniendo fósforo es colocada en la cámara de reacción de un aparato de alta presión y alta temperatura. La temperatura se eleva entonces hasta por lo menos 1.200° C. y la presión a un nivel, en que el nitruro de boro cúbico es estable a la temperatura particular, a la que se somete la carga. Esta es usualmente una presión en exceso de 40 kilobares. Entonces se deja bajar la temperatura desconectando el circuito calentador y entonces se reduce la presión. La carga entonces se retira del aparato y las partículas del nitruro de boro cúbico se separan de la matriz de carga.

10

15

No todas las fórmulas conteniendo fósforo producen los mismos resultados. Muchas fórmulas dan un rendimiento tan pequeño de nitruro de boro cúbico, que las hacen inutilizables comercialmente. Los siguientes ejemplos 1 a 28 dan los resultados de varias fórmulas conteniendo fósforo:

20

25

30

17 ABR 1950



425419

80	25	20	15	10	5	1
Ejemplo N°.	Composición (Tantos por ciento de peso)	Descripción de cristales	% 80/140 Malla en rendimiento	Friabilidad de 100/120 Malla		
1	83.5% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH, 3% LiOH, 5% P ₃ N ₅	Amarillos	33	50		
2	83% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH, 3% LiOH, 1.0% P ₃ N ₅	Amarillos	35	33		
3	82% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH, 3% LiOH, 2.0% P ₃ N ₅	Amarillos	43	26		
4	83% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH, 3% LiOH, 1.0% P ₃ N ₅ *	Amarillos	51	36		
5	82% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH, 3% LiOH, 2.0% P	Amarillos	46	27		
6	81% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH, 3% LiOH, 3.0% P	Amarillos	44	26		
7	85% BN, 10% Li ₃ N, 2% NH ₄ Cl, 2% NH ₄ H ₂ PO ₄ , 1% P ₃ N ₅	Amarillos Muy pequeños	-	-		
8	85% BN, 10% Li ₃ N, 3% NH ₄ Cl, 1.5% NH ₄ H ₂ PO ₄ , 0.5% P ₃ N ₅	Amarillos muy pequeños	-	-		
9	83.5% BN, 10% Li ₃ N, 4% NH ₄ Cl, 1.0% NH ₄ H ₂ PO ₄ 1.5% P ₃ N ₅	Amarillos	46	30		

C.P.* Fósforo Rojo

425419



80 15 10 5 1

Ejemplo N ^o .	Composición (Tantos por ciento de peso)	Descripción de cristales	% 80/140 Malla en rendimiento	Friabilidad de 100/120 Malla
10	84% BN, 10% Li ₃ N, 4% NH ₄ Cl, 1.0% NH ₄ H ₂ PO ₄ 1.0% P ₃ N ₅	Amarillos Muy pequeños	-	-
11	84% BN, 10% Li ₃ N, 2% NH ₄ Cl, 2% NH ₄ H ₂ PO ₄ , 2% P	Amarillos Muy pequeños	-	-
12	80% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH 3% LiOH, 2% P. 2% NH ₄ H ₂ PO ₄	Amarillos	46	28
13	80% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH 3% LiOH, 2% P, 2% (NH ₄) ₂ CO ₃	Negros y amarillos	50	31
14	86% BN, 10% Li ₃ N, 2% P, 2% (NH ₄) ₂ CO ₃	Negros y amarillos	-	-
15	80% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH, 3% LiOH, 2% NH ₄ BF ₄ , 2% P	Amarillos	42	31
16	80% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH, 3% LiOH, 2% P. 2% (NH ₄) ₂ SO ₄	Amarillos muy pequeños	-	-
17	80% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH, 3% LiOH, 2% P, 2% NH ₄ F	Amarillos claro	50	29
18	83.5% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH, 3% LiOH, 0.5% P ₂ O ₅	Amarillos	47	48



425419

30 25 20 15 10 5 1

Ejemplo N°.	Composición (Tantos por ciento de peso)	Descripción de cristales	% 80/140 Malla en rendimiento	Friabilidad de 100/120 Malla
19	83% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH, 3% LiOH, 1.0% P ₂ O ₅	Amarillos claros	50	34
20	82% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH 3% LiOH, 2% P ₂ O ₅	Amarillos claros	53	34
21	81% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH 3% LiOH, 3% P ₂ O ₅	Amarillos claros pequeños	-	-
22	78% BN, 10%, Li ₃ N, 3% LiH 3% LiOH, 6% P ₂ O ₅	Amarillos claros pequeños	-	-
23	82% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH 3% LiOH, 2% BF	Negros	30	41.8 (120/140)
24	80% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH 3% LiOH, 2% P, 2% NH ₄ Cl	Amarillos	47	26
25	79% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH 3% LiOH, 2% P, 3% NH ₄ Cl	Amarillos	49	34
26	78% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH 3% LiOH, 2% P, 4% NH ₄ Cl	Amarillos	30	27
27	79% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH 3% LiOH, 1% NH ₄ H ₂ PO ₄ , 4% NH ₄ Cl	Amarillos	36	38
28	81% BN, 10% Li ₃ N, 3% LiH 3% LiOH, 3% NH ₄ Cl	Amarillos	24	47

(80/120)

425419



- 8.-

1 El Ejemplo 24 fué la mejor formulación, ya que dió
un buen rendimiento del deseable material 80/140 y tuvo un
índice de friabilidad de 26 para el material 100/120. En
este ejemplo el catalizador fué nitruro de litio y el cloru
5 ro de amonio funcionó como un mineralizador. La distribución
del tamaño de partícula y la friabilidad del ejemplo 24 fueron
como sigue:

	<u>Tamaño de Malla</u>	<u>Peso %</u>	<u>Friabilidad Índice</u>
10	+60	2.1	-
	60/80	15.9	35.8
	80/100	16.7	30.6
	100/120	17.0	26.4
	120/140	15.4	23.4
15	140/170	14.6	19.4
	170/200	7.4	18.2
	200/230	2.8	-
	230/270	4.2	-
	270/325	3.0	-
20	325/400	0.7	-
	-400	0.2	-

El dopado con fósforo produce un cristal de nitruro de boro cúbico extremadamente tenaz teniendo cristalinidad casi perfecta. Cuando se usaron tales cristales como
25 las partículas abrasivas en ruedas de trabazón de resinas, se consiguieron resultados considerablemente mejorados en ciertos ensayos de amolado de comparación.

La siguiente tabla I compara resultados de amolado en seco en ruedas de trabazón de resina, usando nitruro

30

425419

117



1 de boro cúbico revestido de níquel como abrasivo sobre ac_
ro T-15. En las ruedas de control (nitruro de boro cúbico)
el nitruro de boro cúbico contenía alrededor de 1,0% de pe_
so de carbono, un aditivo que incrementa considerablemente
5 la tenacidad del cristal. Las ruedas conteniendo nitruro_
de boro cúbico dotado con fósforo usaron cristales, que es_
tuvieron saturados con fósforo, pero no contenían carbono.

T A B L A I

PROPORCIONES DE AMOLADO EN AMOLADO EN SECO DE ACERO T-15

10

Abrasivo revestido con níquel	Tamaño de malla	Alimentación de entrada (pul- gada)			
		0,001	0,002	0,003	0,004
Nitruro de boro cúbico	100/120	91	33	18	12
15 Nitruro de boro cúbico dotado con fósforo	100/120	194	59	24	15
Nitruro de boro cúbico	80/100	122	55	25	21
20 Nitruro de boro cú- bico dotado con fósforo	80/100	309	105	47	26

20 El acero T-15 es un acero en base de hierro conte-
niendo 12% de peso de tungsteno, 5% de peso de vanadio, 4%
de peso de cromo y 5% de peso de cobalto y se endureció a
R_c 58 - 60.

25 La siguiente tabla II compara los resultados de_
ensayo de amolado en seco en ruedas con trabazón de resina
usando nitruro de boro cúbico revestido con níquel como abra-
sivo sobre acero M - 2.

30

425419



- 10.-

1

T A B L A I I

PROPORCIONES DE AMOLADO EN AMOLADO EN SECO DE ACERO M - 2.

5	Abrasivo revestido con níquel	Tamaño de malla	Alimentación de entrada (pulgadas)			
			0,001	0,002	0,003	0,004
	Nitruro de boro cúbico	100/120	233	40	16	10
	Nitruro de boro cúbico dotado con fósforo	100/120	329	46	19	9
10	Nitruro de boro cúbico	80/100	199	54	34	17
	Nitruro de boro cúbico dotado con fósforo	80/100	422	74	31	19

15

El acero M - 2 es un acero en base de hierro conteniendo alrededor de 4% de peso de cromo, 2% de peso de vanadio, 6% de peso de tungsteno, 5% de molibdeno y fue endurecido a R_c60 - 62.

20

Aquí se insiste en que las propiedades de partículas abrasivas, que las hacen superiores para algunas aplicaciones de amolado, las hacen inferiores para otras. Por ejemplo, en algunas aplicaciones de amolado en húmedo, las ruedas con trabazón de resina conteniendo partículas abrasivas dotadas con fósforo fueron inferiores en proporción de amolado a ruedas similares, en que las partículas abrasivas no contenían fósforo. Resulta que un índice inferior de friabilidad no es en todos los casos una propiedad deseable. Baja friabilidad y regularidad de estructura de cristales van juntas. En algunas aplicaciones de amolado los cristales

30

17 ABR 1959
425419



- 11.-

1
5
10
15
20

más débiles, que pueden ser acuñados más fácilmente para exponer una superficie nueva de corte, dan resultados más efectivos. Así el mero hecho de que un cristal particular tenga un alto índice de friabilidad no significa de que no pueda dar un resultado superior en ciertas aplicaciones. Parámetros, tales como el tipo de trabazón usado, el tanto por ciento de abrasivo en el trabazón, la velocidad de la rueda, la alimentación de entrada de la rueda, la velocidad de mesa, el tipo de refrigerante si existe, usado, y otros entran en la ecuación de rendimiento. Todos estos, conjuntamente con las propiedades del material, que debe amolarse, deben tomarse en consideración, con el fin de obtener la eficacia óptima en el resultado de la rueda. Mientras que el invento ha sido descrito con referencias a ciertas ejecuciones específicas, es obvio que puede haber variaciones. Por lo tanto, el invento debería ser limitado en su alcance, solamente como se necesite por el alcance de las reivindicaciones anexas.

=====

NOTA .

La presente patente de invención, consta de las siguientes reivindicaciones:

25

1.- Procedimiento para la obtención de partículas de nitruro de boro abrasivo conteniendo fósforo, especialmente para preparar catalíticamente partículas de nitruro de boro con estructura cristalina cúbica sustancialmente saturada con fósforo, caracterizado porque comprende el mez



77

7 ABR 1974

425419

- 12.-

1 clar nitruro de boro hexagonal blando con 0,5 a 7% de peso
de un miembro seleccionado del grupo consistente en fósforo,
compuestos conteniendo fósforo, y sus mezclas, sometiendo
5 las mezclas resultantes a elevada temperatura y elevada pre-
sión bajo cuyas condiciones la estructura de nitruro de boro
cristalino cúbico es estable y reduciendo secuencialmente
la temperatura y rebajando la presión de dicha mezcla.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la mezcla consiste en peso en alrededor
10 de 80% de nitruro de boro hexagonal blando, 10% de nitruro
de litio, 3% de hidruro de litio, 3% de hidróxido de litio,
2% de fósforo y 2% de cloruro amónico.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque las condiciones de alta temperatura y al-
ta presión se mantienen durante un periodo de 2 a 20 minutos.
15

4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, ca-
racterizado porque las condiciones de alta temperatura y al-
ta presión se mantienen durante un periodo de 6 a 15 minutos.

5.- Procedimiento, según las reivindicaciones pre-
cedentes, caracterizado porque las partículas de nitruro de
20 boro cúbico abrasivo estan sustancialmente saturadas con fós-
foro.

6.- Procedimiento, según las reivindicaciones pre-
cedentes, caracterizado porque en una rueda abrasiva, la ca-
pa exterior contiene partículas de nitruro de boro cúbico
25 obtenido según las reivindicaciones precedentes.

7.- Procedimiento, según la reivindicación 6, ca-
racterizado porque en la rueda abrasiva las partículas de ni-
truro de boro cúbico están en posición dentro de una matriz

30

425419



1

de resina.

8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque en la rueda abrasiva la matriz de resina es un polímero fenólico.

5

9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque en la rueda abrasiva las partículas abrasivas están revestidas con níquel.

10

10.- Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque en la rueda abrasiva las partículas abrasivas están colocadas dentro de una matriz vítrea.

11.- Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque en la rueda abrasiva las partículas abrasivas están trabadas en una matriz metálica.

15

12.- "Procedimiento para la obtención de partículas de nitruro de boro abrasivo conteniendo fósforo".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20

Madrid, a

17 ABR 1974
CARLOS ROEB
P. P.

Fco. Francisco del Pozo

25