

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 249 985**

21 Número de solicitud: 200401579

51 Int. Cl.:
B22F 9/00 (2006.01)

C22C 1/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **25.06.2004**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2006**

Fecha de la concesión: **16.05.2007**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2007**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

73 Titular/es: **Universidad de Sevilla
Pabellón de Brasil
Paseo de las Delicias, s/n
41013 Sevilla, ES**

72 Inventor/es: **Montes Martos, Juan Manuel;
Cintas Físico, Jesús;
Gómez Cuevas, Francisco de Paula;
Rodríguez Ortiz, José Antonio y
Herrera Luque, Enrique Juan**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Molienda mecánica de polvos activada por radiación ultravioleta.**

57 Resumen:

Molienda mecánica de polvos activada por radiación ultravioleta.

La presente invención tiene por objeto la molienda mecánica de polvos activada por radiación ultravioleta, lo que permite la mejora de las características de materiales en forma de polvo. Concretamente, la realización de molien- das en presencia de radiación ultravioleta (UV) permite acortar la duración de las mismas, con el ahorro económico que esto conlleva. Además, si se realizan en presencia de gases, líquidos y/o de otros sólidos, posibilita que se lleven a cabo reacciones sólido-gas, sólido-líquido y/o sólido-sólido, difíciles de producir por otros métodos, y más aún a temperaturas cercanas a la ambiente. Esto permite alterar la estructura del material y mejorar sus propiedades.

Este proceso puede aplicarse a todo tipo de materiales, independientemente de su carácter metálico o no metálico.

ES 2 249 985 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Molienda mecánica de polvos activada por radiación ultravioleta.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención tiene por objeto la molienda mecánica de polvos activada por radiación ultravioleta, lo que permite la mejora de las características de materiales en forma de polvo. Concretamente, la realización de moliendas en presencia de radiación ultravioleta (UV) permite acortar la duración de las mismas, con el ahorro económico que esto conlleva. Además, si se realizan en presencia de gases, líquidos y/o de otros sólidos, posibilita que se lleven a cabo reacciones sólido-gas, sólido-líquido y/o sólido-sólido, difíciles de producir por otros métodos, y más aún a temperaturas cercanas a la ambiente. Esto permite alterar la estructura del material y mejorar sus propiedades.

Este proceso puede aplicarse a todo tipo de materiales, independientemente de su carácter metálico o no metálico.

15 **Estado de la técnica**

El aleado mecánico (AM) es, básicamente, una molienda de alta energía que permite obtener polvos compuestos con estructura controlada y extremadamente fina. Fue desarrollado por John S. Benjamin en 1966, con el objeto de combinar el endurecimiento por precipitación de la fase y en las superaleaciones base níquel, y el producido por dispersión de óxidos (BENJAMIN, J.S. "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 1(10); 2943-2951, (1970)).

El AM puede, en principio, ser aplicado a una gran variedad de metales, o mezclas de metales, y partículas no metálicas. A su vez, debido a que el aleado mecánico es un proceso en estado sólido, que no precisa de la fusión de los materiales, puede ser empleado para producir aleaciones a partir de componentes inmiscibles en estado líquido o con amplia diferencia entre sus puntos de fusión.

Durante el aleado mecánico, las partículas de polvo son sometidas a procesos repetitivos de deformación, fractura y soldadura. Con la fractura del material se crean superficies frescas que pueden reaccionar con la atmósfera de molienda o con otros materiales presentes en el interior de la vasija. La posterior soldadura de las partículas a través de estas superficies permite cambiar la composición química del material. Por ejemplo, en el caso de la molienda de polvos de base aluminio, esto origina que las películas de óxido (alúmina) que recubren la superficie de las partículas sean fragmentadas e incorporadas al interior de cada una de ellas.

Para prevenir la excesiva soldadura de los polvos, y establecer un equilibrio dinámico entre los procesos de fractura y soldadura, se suele adicionar un lubricante, también denominado *agente controlador del proceso* (ACP). Siguiendo con el ejemplo de la molienda de polvos de base aluminio, y al igual que ocurre con la alúmina, este aditivo es incorporado hacia el interior de las partículas de polvo, lo que supone, dado el carácter generalmente orgánico de este ACP, la inclusión de carbono y oxígeno en el material. De este modo, durante el calentamiento posterior a la molienda, se originan partículas compuestas de base aluminio con dispersoides submicroscópicos, de óxido de aluminio y carburo de aluminio, homogéneamente distribuidos en la matriz.

Para que el proceso de aleación mecánica se realice de manera efectiva (se produzca la modificación química y microestructural del material), es necesario que haya un mínimo de energía durante la molienda. Son numerosos los factores que afectan al proceso, entre los que se pueden destacar el tipo de molino, atmósfera, velocidad de giro del rotor, porcentaje de agente controlador del proceso, tamaño y densidad de las bolas, relación de masas bolas/polvo y carga de alimentación. Los anteriores factores determinan el tiempo necesario para completar la molienda [(SCHAFFER, G.B. and McCORMICK, P.G. "Anomalous combustion effects during mechanical alloying" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 22; 3019-3024, (1991); ZHANG, H. and LIU, X. "Analysis of milling energy in synthesis and formation mechanism of molybdenum disilicide by mechanical alloying" Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 19; 203-208, (2001)] provocar reacciones (SCHAFFER, G.B. and McCORMICK, P.G. "Anomalous combustion effects during mechanical alloying" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 22; 3019-3024, (1991) o modificar los tiempos de reacción, alterar el grado de deformación del material [(SCHAFFER, G.B. and McCORMICK, P.G. "On the kinetics of mechanical alloying" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 23; 1285-1290, (1992); SCHAFFER, G.B. and FORRESTER, J.S. "The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying" J. Mat. Sci., 32; 3157-3162, (1997)], la tasa de engrosamiento de los polvos (RYU, H.J.; HONG, S.H. and BAEK, W.H. "Mechanical alloying process of 93W-5.6Ni-1.4Fe tungsten heavy alloy" J. Mater. Process. Technol., 63; 292-297, (1997). y la amorfización de intermetálicos (SAJI, S.; NEISHI, Y.; ARAKI, H.; MINAMINO, Y. and YAMANE, T. "Amorphization promoted by mechanical alloying of aluminum-rich Al-Ti-Fe mixed powders" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 26 (5); 1305-1307, (1995), entre otros efectos.

De entre las múltiples aplicaciones del aleado mecánico, merece destacarse su empleo para originar, mediante mecanosíntesis, la formación de segundas fases, o, por ejemplo, reducir óxidos, cloruros y sulfuros. El uso del aleado mecánico como herramienta para producir la síntesis mecanoquímica de materiales data del año 1989 [(SCHAFFER, G.B. and McCORMICK, P.G. "Combustion synthesis by mechanical alloying" Scr. Metall. Mater., 23 (6); 835-838, (1989); McCORMICK, P.G.; WHARTON, V.N. and SCHAFFER, G.B. "Physical chemistry of powder metals production and processing" ed. Small WM, Warrendale, TMS, (1989)]. Desde entonces, y a causa de las propiedades únicas

de los materiales desarrollados, el binomio AM-mecanosíntesis está acaparando la atención de numerosos investigadores.

No obstante, en multitud de ocasiones, la energía que se puede conseguir alterando las variables de molienda anteriormente mencionadas es insuficiente para producir reacciones. Esto es principalmente crítico en el caso de molindas en presencia de gases, donde es más complicado ocasionar la descomposición del gas y la posterior incorporación de sus componentes elementales al polvo. La importancia del uso de atmósferas de gases durante la molienda radica en que, si la energía es suficiente, se consigue la integración de átomos de los elementos químicos que conforman el gas en el interior de la estructura cristalina del polvo que se está moliendo, formándose soluciones sólidas sobresaturadas. Posteriormente, para obtener piezas con este polvo molido, es necesario someterlo a un procesado que incluye necesariamente una o varias etapas en caliente. Durante este calentamiento, y a partir de la solución sólida formada, se origina la formación de dispersoides que endurecen considerablemente al material (HERRERA, E.J; CINTAS, J. and RODRIGUEZ, J.A. "Nitruración de polvos por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno" Solicitud de Patente P2003-01963, 8 Agosto 2003.

Recientemente, para solventar el problema de la falta de energía durante la molienda, se ha propuesto activar la atmósfera provocando descargas eléctricas (CALKA, A and WEXLER, D. "Mechanical milling assisted by electrical discharge" Nature, 419 (2002). Esto resulta en una rápida fragmentación de las partículas de polvo, que se cree asociada a la vaporización o fusión local del material. La cual, a su vez, está relacionada con el calentamiento del mismo por efecto Joule y con las tensiones causadas por la molienda y por las variaciones locales de temperatura (CALKA, A; WEXLER, D "Mechanical milling assisted by electrical discharge" Nature, 419; 147-151, (2002).

En la actualidad, el uso de radiación ultravioleta está muy extendido, y es fundamentalmente empleada para purificar agua [(ANDERSON JEFFREY, J "Water purifier using ultraviolet radiation" Patent US2004004044, (2002); ANDERSON JAMES, L "Ultraviolet water treatment apparatus" Patent US2003218136, (2002)], esterilización de instrumental [(CORN PRODUCTS "Ultra-violet sterilization apparatus" Patent GB859754, (1957); HWANG KYOO-CHEON "Sterilizer using ultraviolet light" Patent WO03094691, (2003)] y curado de polímeros [(SCHEFFER HERBERT, D "Ultraviolet curing lamp device" Patent US4563589, (1984); GILBERTI JOSEPH, J "Ultraviolet light curing apparatus" Patent US6397491, (2000)]. También se han desarrollado nuevos usos como la fabricación de semiconductores (LI YICHENG; SHAO SHOU-QUIAN "Ultraviolet ray assisted processing device for semiconductor processing" Patent EP1381078, (2002). Sin embargo, no se tiene constancia de su uso como activador de reacciones durante la molienda de material.

Descripción de la invención

Una de las principales ventajas del empleo del aleado mecánico para la mecano-síntesis de materiales es que se puede provocar, a temperaturas cercanas a la ambiente, el inicio de reacciones que en condiciones normales requieren de altas temperaturas para producirse. Este fenómeno parece estar promovido por el contacto íntimo de los reactivos que se produce durante la molienda, la generación de superficies químicamente muy activas, el aumento de la superficie total de contacto como consecuencia de la fractura de las partículas de polvo, así como la alta densidad de defectos y el refinamiento estructural derivado del proceso de aleado mecánico.

En este sentido, la aplicación, simultánea al proceso de molienda, de luz ultravioleta (UV) en el interior de la vasija puede intensificar aún más la reactividad del polvo, al tiempo que, si se emplean la frecuencia y potencia lumínicas adecuadas, puede provocar la disociación de las moléculas de los gases que forman la atmósfera de molienda. La disociación de gases, como, por ejemplo, nitrógeno (N_2) o metano (CH_4), unida a la mayor reactividad de las superficies del propio polvo favorecería notablemente la formación de soluciones sólidas sobresaturadas y de compuestos, que en muchos casos no pueden obtenerse a temperaturas cercanas a la ambiente. La aceleración de dichos procesos, además, puede derivarse en una atractiva reducción del tiempo de molienda y en la reducción de costes del proceso que de ello se deriva. Asimismo, es interesante remarcar que gases como el metano (o el nitrógeno) son una *fente* muy barata de carbono (nitrógeno) para obtener materiales compuestos reforzados por dispersión de carburos (o nitruros). Fases refractarias de estos tipos que, gracias al proceso de molienda, son de escala nanométrica y están bien distribuidas en la matriz del material, permiten mejorar notablemente su comportamiento mecánico a temperaturas elevadas. No debe restringirse el empleo de radiación ultravioleta a la molienda de polvos en presencia de gases, sino que puede utilizarse en molindas criogénicas (cryomilling) para activar sustancias en estado líquido, como por ejemplo $N_{2(l)}$.

Por otra parte, el empleo de radiación ultravioleta como fuente extra de energía durante la molienda, tiene varias ventajas frente a la activación por descargas eléctricas. En primer lugar, no es necesario emplear molinos con vasijas y/o bolas conductoras, que en muchas ocasiones presentan graves problemas de contaminación del polvo durante la molienda. Además, es un proceso limpio, que no deja ningún tipo de residuo de residuo de combustión, y del que es posible regular su potencia con gran precisión. A todo esto debe unirse que, la adaptación de los equipos de molienda para poder hacer uso de esta técnica no requiere, en la mayor parte de los casos, realizar modificación alguna en los mismos.

Aunque en las experiencias realizadas en nuestro laboratorio, la luz ultravioleta se ha aplicado directamente en el interior de la vasija de molienda (activación *in situ*), también es posible realizar la activación de la atmósfera en un pulmón externo a la vasija (activación *ex situ*). Un sistema de recirculación conduciría el gas activado hacia el interior de la vasija, y viceversa. Dicho pulmón podría aprovecharse también para aplicar descargas eléctricas que colaborarían en la activación de la atmósfera.

ES 2 249 985 B1

La presente invención tiene por objeto la molienda de alta energía usando molinos de tipo *attritor*, con polvo de aluminio elemental en atmósferas de vacío, aire confinado y metano, y con aplicación, *in situ*, de radiación ultravioleta (UV). En todos los casos se ha observado una mejora en las propiedades mecánicas de las piezas fabricadas a partir de los polvos resultantes de las moliendas. A este procedimiento de molienda de polvos, en presencia o no de gases, y con aplicación simultánea de radiación ultravioleta (dentro de la propia vasija o en pulmón externo con recirculación de la atmósfera) se le ha denominado *fotomecanosíntesis*.

Un ejemplo de realización práctica

En un molino de alta energía, se introduce el polvo de aluminio junto con un 3% de cera EBS. Este lubricante hace la función de agente controlador del proceso de molienda.

Tras extraer el aire del interior del molino, mediante un equipo de vacío, la vasija de molienda es llenada con CH₄ gaseoso.

Se conecta el generador de ultravioleta empleado, de modo que la frecuencia de la radiación sea suficientemente energética para escindir la molécula de CH₄. La radiación UV es canalizada hacia el interior de la vasija de molienda, y tras ello, se inicia la molienda del polvo de aluminio.

La molienda puede llevarse a cabo en cualquier tipo de molino, siendo aconsejable que sea de alta energía y que las paredes de la vasija sean reflectantes. En el caso de realizarla en un molino tipo *attritor* vertical, podrían emplearse las condiciones operativas indicadas en la

Tabla 1. Cualquier cambio en alguna o algunas de estas variables operativas, afectará al resto de variables. De modo que, por ejemplo, si el rotor se hace girar a 300 rpm en lugar de a 500 rpm, el tiempo de molienda deberá ser superior a 5 horas. La características mecánicas del polvo obtenido pueden modificarse cambiando el porcentaje de cera EBS y la frecuencia de la radiación UV empleadas.

El polvo molido, que es un polvo compuesto cerámico-metálico de base aluminio, se consolida mediante prensado uniaxial en frío, a 850 MPa, y sinterización, en vacío, a 650°C durante 1 hora. No obstante, puede emplearse cualquier otro método de consolidación en caliente, tal como prensado y extrusión, prensado en caliente, sinterización por resistencia eléctrica, etc.

TABLA 1
Condiciones de molienda

Tipo de molino	Atritor vertical
Razón de carga = masa bolas/masa polvo	50:1
Bolas empleadas	Acero de cojinetes
Velocidad del rotor	500 rpm
Refrigeración	Agua a 28°C
Tiempo de molienda	5 h

ES 2 249 985 B1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo mediante molienda, **caracterizado** porque la molienda se realiza con aplicación de radiación ultravioleta en el interior de la vasija de molienda.

5

2. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la molienda se realiza en un molino de alta energía.

10

3. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque en la molienda se añade, además, un agente controlador del proceso, como por ejemplo la cera EBS (etilenbis-estearamida).

15

4. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque la molienda se realiza en presencia de gases (atmósfera de molienda).

5. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** porque la activación de la atmósfera de molienda se realiza en un pulmón externo y no en la propia vasija de molienda. Un sistema de recirculación conduce la atmósfera activada desde el pulmón al interior de la vasija, y viceversa.

20

6. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según las reivindicaciones 1-5, **caracterizado** porque se aplican descargas eléctricas para contribuir a la activación de la atmósfera de molienda.

25

7. Procedimiento de obtención de material en forma de polvo según las reivindicaciones 1-6, **caracterizado** porque la molienda se realiza en presencia de sustancias en estado líquido (a cualquier temperatura, incluso criogénicas).

8. Material en forma de polvo, **caracterizado** porque se obtiene con el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1-7.

30

9. Piezas fabricadas a partir de los polvos obtenidos en la reivindicación 8, mediante procesos de conformación en caliente, tal como prensado en frío y sinterización, prensado y extrusión en caliente, prensado en caliente, sinterización por resistencia eléctrica, etc.

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 249 985

② Nº de solicitud: 200401579

③ Fecha de presentación de la solicitud: 25.06.2004

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **B22F 9/00** (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	(ARCHIE P. SMITH et al. "ON THE SIMILARITY OF MACROMOLECULAR RESPONSES TO HIGH-ENERGY PROCESSES: MECHANICAL MILLING VS. IRRADIATION") Polymer Degradation and Stability, junio 2001, Vol. 72, páginas 519-524.	1-4,6-9
Y	(A. CALKA AND D. WEXLER "MECHANICAL MILLING ASSISTED BY ELECTRICAL DISCHARGE") 12.09.2002, Nature, 12 septiembre 2002, Vol. 419, páginas 147-151.	1-4,6-9
Y	US 3740210 A (M.J. BOMFORD y J. STANWOOD BENJAMIN) 19.06.1973, todo el documento.	1-4,6-9
A	US 3816080 A (BOMFORD et al.) 11.06.1974, todo el documento.	2-4,7-9
A	US 3591362 A (J.S. BENJAMIN) 06.07.1971, todo el documento.	2,4,7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.03.2006

Examinador
M. Bescós Corral

Página
1/1