



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 223 300**

② Número de solicitud: 200301963

⑤ Int. Cl.

**C01B 21/06** (2006.01)

**B22F 9/16** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **08.08.2003**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2005**

Fecha de la concesión: **10.03.2006**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.04.2006**

⑤ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2006**

⑦ Titular/es: **Universidad de Sevilla**  
**c/ Valparaíso, 5 - 2ª Planta**  
**41013 Sevilla, ES**

⑦ Inventor/es: **Herrera Luque, Enrique Juan;**  
**Cintas Físico, Jesús y**  
**Rodríguez Ortiz, José Antonio**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Nitruración de polvos por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno.**

⑤ Resumen:

Nitruración de polvos por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno.

El objeto de la presente invención es la nitruración de polvos metálicos por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno. Esta invención permite nitrurar, en diversos grados, polvos metálicos o semimetálicos. Los polvos obtenidos, tras la nitruración, pueden ser materiales compuestos de base metálica, nitruros propiamente dichos, oxinitruros, carbonitruros, oxicarbonitruros, u otros materiales cerámicos complejos ricos en nitruros. El posible uso de estos materiales, una vez consolidados, puede ser muy diverso, pudiendo destacar por su alta resistencia mecánica, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, su refractariedad, su resistencia a la oxidación o sus especiales características de conductividad eléctrica y térmica. Ello les hace candidatos para su empleo en distintas aplicaciones tanto en la industria del transporte, incluida la aeronáutica, en electrónica, como sustratos eléctricos, y otras.

ES 2 223 300 B1

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

## DESCRIPCIÓN

Nitruración de polvos por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno.

5 **Objeto de la invención**

Esta invención permite nitrurar, en diverso grado, polvos metálicos o no metálicos. Los polvos obtenidos, tras la nitruración, pueden ser materiales compuestos de base metálica o cerámica, nitruros propiamente dichos, oxinitruros, carbonitruros, oxicarbonitruros, u otros materiales cerámicos complejos ricos en nitruros.

10 El posible uso de estos materiales, una vez consolidados, puede ser muy diverso, pudiendo destacar por su alta resistencia mecánica, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, su refractariedad, su resistencia a la oxidación o sus especiales características de conductividad eléctrica y térmica. Ello les hace candidatos para su empleo en distintas aplicaciones tanto en la industria del transporte, incluida la aeronáutica, en electrónica, como sustratos eléctricos, y otras.

**Estado del arte**

20 La síntesis de nitruros metálicos se realiza, frecuentemente, por dos métodos. Considerando, en particular, el nitruro de aluminio (AlN), esos métodos serían los siguientes:

- Reacción directa del metal con nitrógeno gaseoso. La reacción sería  $2Al+N_2 \rightarrow 2AlN$ , y se han descrito diversas formas de llevar a cabo esta síntesis, como se recoge en las patentes US4612045 y EP1310455.
- Reducción del óxido metálico mediante carbón, y la simultánea nitruración del metal reducido. Para obtener nitruros de aluminio por este método, de acuerdo con la patente US4618592, se hace reaccionar alúmina con grafito y nitrógeno, según la reacción  $Al_2O_3+3C+N_2 \rightarrow 2AlN+3CO$ . Dicho método tiene el inconveniente de que para producir la reducción de alúmina por el grafito se necesitan tiempos largos y temperaturas muy elevadas (1700-1900°C)

30 Existen otros procedimientos de nitruración. Así, otro proceso, menos habitual, para obtener AlN, según US 3128153, se basa en hacer reaccionar cloruro de aluminio y amoníaco en estado gaseoso, de acuerdo con la reacción  $AlCl_3+4NH_3 \rightarrow AlN+3NH_4Cl$ . En este caso, dados los bajos niveles de pureza del cloruro de aluminio comercial, se hace necesario someterlo a un proceso de purificación previo a su reacción con amoníaco. Otro de los inconvenientes de este método es la eliminación del cloruro amonio ( $NH_4Cl$ ).

40 La nitruración directa del aluminio tiene la ventaja de que es fácil de realizar, colocando aluminio puro en una corriente de nitrógeno. No obstante, para esto es necesario calentar el aluminio a temperaturas entre 1000 y 2000°C. Más aún, a fin de completar la reacción, es preciso llevar a cabo, alternativamente, etapas de nitruración y pulverización del nitruro de aluminio resultante. Sin embargo, la dureza de este material cerámico dificulta su pulverización, requiriendo de una serie de etapas previas para conseguirlo. Como consecuencia de esto se elevan notablemente los costes de producción, generándose un importante encarecimiento del producto.

45 La molienda mecánica (también llamada molienda de alta energía, aleado mecánico o molienda reactiva) de polvos metálicos o semimetálicos -tales como silicio, boro, aluminio, latón, etc.- no sólo produce cambio en la granulometría y morfología de las partículas sólidas, sino también cambios en su estructura más íntima y, en consecuencia, en su reactividad. De esta forma, durante la molienda de estos polvos en presencia de ciertas sustancias químicas, pueden tener lugar, entre otros fenómenos, la formación de soluciones sólidas sobresaturadas o de compuestos que no cabría esperar, habida cuenta de la temperatura nominal a la que ocurre la molienda. Así, por ejemplo, se ha descrito en la literatura técnica la nitruración parcial del aluminio por molienda de alta energía en presencia de nitrógeno gaseoso o líquido [(Zhou, F.; Chung, K.H. and Lavernia, E.J. "Processing of nanocrystalline Al-based materials by mechanical attrition in liquid nitrogen", Proceedings of the TMS Fall Meeting, (2000), p. 167-177) (Han, B.Q.; Lee, Z.; Nutt, S.R.; Lavernia, E.J. and Mohamed, F.A. "Mechanical properties of an ultrafine-grained Al-7.5 pct Mg alloy", Met. And Mat. Trans. A, v 34, (2003), p.603-613)].

55 En el laboratorio de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales, de la Escuela Superior de Ingenieros de la Universidad de Sevilla, se han llevado a cabo experiencias de molienda de alta energía, usando molinos tipo attritor, de polvo de aluminio elemental en atmósfera de amoníaco gaseoso, tanto confinado como en flujo. Con esta técnica se ha conseguido la nitruración del aluminio en distinto grado, dependiendo de las condiciones de molienda, y en particular de su duración. La aparición de nitruro de aluminio (AlN) se detecta por difracción de rayos X, tras calentamiento del polvo molido a temperaturas inferiores al punto de fusión del aluminio. Dado que el amoníaco ( $NH_3$ ) es más reactivo que el nitrógeno ( $N_2$ ), la nitruración se realiza más fácilmente en presencia de la primera sustancia. Se han podido encontrar, en la literatura técnica, algunos trabajos referentes a la nitruración del silicio, hierro y aluminio por acción del amoníaco gaseoso, activada por molienda mecánica en molinos de diversos tipos. [(Naranjo, M.; Rodríguez, J.A.; Herrera, E.J. "Sintering of Al/AlN composite powder obtained by gas-solid reaction milling", Scripta Mat., 49 (2003), p. 65-69); (Calka, A. And Nikolov, J.I. "Direct synthesis of AlN and Al-AlN composites by room temperature magneto ball milling: the effect of milling condition of formation of nanostructures", Nanostructured Mat., v 6 (1995), p.

4099-412); (Popovich, A.A. "Preparation of nitride-dispersion-strengthened iron by mechanical alloying", J. Of alloys and compounds, v 215 (1) (1994), p. 169-173)].

### Explicación de la invención

5 El objeto de la presente invención es un procedimiento de nitruración de polvos metálicos y no metálicos por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno. Dichos compuestos han de ser sustancias en estado sólido, líquido o gaseoso cuyo contenido en nitrógeno (N) expresado en átomos por ciento, debe ser superior al 2%.

10 Los compuestos de nitrógeno a utilizar en este procedimiento de nitruración son preferentemente amoníaco líquido, compuestos orgánicos de nitrógeno, compuestos inorgánicos de nitrógeno u otros cuyo contenido en nitrógeno (N) en átomos por ciento sea superior al 2%.

15 La nitruración por molienda realizada en presencia de nitrógeno molecular, gaseoso o líquido, y de amoníaco gaseoso, queda excluida del ámbito de la presente invención.

20 El procedimiento de nitruración objeto de la presente invención, se realiza añadiendo a la molienda un agente controlador del proceso tal como la cera EBS (etilen-bis-estearamida).

Además la nitruración realizada mediante el procedimiento objeto de la invención puede ser total o parcial.

25 Constituye objeto de la presente invención, los polvos metálicos y no metálicos nitrurados por el procedimiento objeto de la invención. Estos pueden ser materiales composites de base metálica o cerámica, nitruros propiamente dichos, oxinitruros, carbonitruros, oxicarbonitruros, u otros materiales cerámicos complejos en nitruros.

30 También es objeto de la presente invención las piezas fabricadas a partir de los polvos nitrurados obtenidos, y que se realizan tras someter a los polvos nitrurados a un proceso de conformación en caliente, tal como prensado en frío y sinterización, prensado y extrusión en caliente, prensado en caliente, sinterización por resistencia eléctrica, etc.

### Descripción de la invención

35 El objeto de la presente invención es un procedimiento de nitruración de polvos por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno, consistente en realizar la molienda de polvos en presencia de un compuesto de nitrógeno en estado sólido, líquido o gaseoso que sea rico en nitrógeno. El contenido en nitrógeno de dicho compuesto expresado en átomos por ciento ha de ser superior al 2%.

40 Los polvos utilizados en la molienda serán polvos metálicos o no metálicos tales como polvos de aluminio, boro, silicio, carbono, latón, etc.

También constituye objeto de esta invención los polvos, con nitruración total o parcial, obtenidos y las piezas fabricadas a partir de ellos, y que se obtienen sometiendo los polvos nitrurados a algún método de consolidación en caliente.

45 Al igual que el amoníaco es capaz de nitrurar elementos en estado sólido, otros compuestos de nitrógeno, más reactivos que el nitrógeno molecular, son también capaces de nitrurar a dichos elementos. A diferencia del resto de los métodos existentes para la obtención de nitruros, el procedimiento objeto de esta patente puede realizarse a temperatura ambiente, y permite controlar, fácilmente, el grado de nitruración del material. Es posible la nitruración de polvos metálicos y no metálicos, en distinto grado, por molienda mecánica en presencia de compuestos ricos en nitrógeno. Estos compuestos o sustancias, en estado sólido, líquido o gaseoso, deben poseer un contenido en nitrógeno, expresado en átomos por ciento, superior al 2%. Así, en concreto, los autores de esta invención han llevado a cabo la nitruración de polvo de aluminio, en distinto grado, por molienda en presencia de urea o carbamida ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ).

55 En relación al derecho de patente sobre nitruración mecanoactivada de polvos metálicos y no metálicos por sustancias o compuestos ricos en nitrógeno, queda excluido el uso de nitrógeno molecular, gaseoso o líquido, y de amoníaco gaseoso, al existir referencias bibliográficas previas describiendo la nitruración por estas sustancias<sup>[1]</sup>. Sin embargo, se incluyen en el derecho de patente, la nitruración llevada a cabo, mediante molienda de alta energía, en presencia de todos los demás compuestos de nitrógeno, tales como el amoníaco líquido, compuestos orgánicos de nitrógeno, compuestos inorgánicos de nitrógeno, etc., donde el contenido de dicho elemento (N), en átomos por ciento, sea superior al 2%.

60 En la molienda de polvos metálicos dúctiles, tales como el aluminio, es importante la presencia, como aditivo de un lubricante o agente controlador del proceso, para regular las tendencias de los polvos a la soldadura (aglomeración) y a la fractura. El agente controlador del proceso puede ser una sustancia que contiene carbono, como el grafito, el alcohol metílico, la etilen-bis-estearamida (EBS), etc. Dependiendo de la cantidad añadida de lubricante, se puede variar la granulometría del polvo molido y su dureza, ya que el polvo de alimentación reacciona con el lubricante durante la molienda, reforzando, en general, sus propiedades mecánicas. El producto final obtenido puede contener,

además de nitruros, otros compuestos como oxinitruros, carbonitruros, oxicarbonitruros, u otros compuestos cerámicos complejos.

La fabricación de piezas a partir del polvo objeto de la invención puede realizarse mediante cualquier método de consolidación en caliente, tal como prensado en frío y sinterización, prensado y extrusión, prensado en caliente, sinterización por resistencia eléctrica, etc. Para el caso concreto del polvo de aluminio nitrurado parcialmente, la presencia de capas externas de oxinitruros y oxicarbonitruros, en las partículas del polvo molido, hace que los polvos compuestos (composites) obtenidos por este nuevo procedimiento, presenten muy buena sinterabilidad. Esto permite que su consolidación se pueda llevar a cabo de un modo sencillo, por ejemplo, mediante prensado en frío y sinterización, obteniéndose muy buena resistencia a la tracción. A título ilustrativo, las piezas consolidadas, a partir de polvo de aluminio molido con un 2% de urea (en las condiciones descritas, más adelante, en el apartado *Un ejemplo de realización práctica*), tienen una resistencia a la tracción de 550 MPa. Asimismo, el método empleado en esta invención permite obtener piezas finales con tamaño de grano metalográfico sumamente fino ( $\sim 200$  nm), gracias a la barrera que supone la presencia de diversos dispersoides nanométricos, incluidos los nitruros, para el crecimiento de grano durante la etapa de consolidación en caliente del polvo.

### Un ejemplo de realización práctica

En un molino de alta energía, se introduce una mezcla de polvos formada por: un 95% en peso de polvo de aluminio elemental, un 2% en peso de urea y un 3% de cera EBS (etilen-bis-estearamida). Este compuesto orgánico hace la función de agente controlador del proceso de molienda.

Tras extraer el aire del interior del molino, mediante un equipo de vacío, se realiza la molienda de la mezcla de polvos descrita.

La molienda de los polvos puede llevarse a cabo en cualquier tipo de molino de alta energía. En el caso de realizar la molienda 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 urea añadido, el porcentaje de EBS o ambos.

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

El polvo molido, que es un polvo compuesto ceramo-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.

Las piezas finales conseguidas son materiales compuestos de matriz metálica de aluminio, las cuales poseen alta resistencia a la tracción (550 MPa) y a la flexión.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de nitruración de polvos metálicos y no metálicos, por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno, **caracterizado** porque los compuestos de nitrógeno utilizados son sustancias en estado sólido, líquido o gaseoso cuyo contenido de nitrógeno (N), expresado en átomos por ciento, debe ser superior al 2%, quedando excluido de estos compuestos el nitrógeno molecular, gaseoso ó líquido, y el amoníaco gaseoso.

10 2. Procedimiento de nitruración de polvos metálicos y no metálicos, por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno según reivindicación 1, **caracterizado** porque las sustancias o compuestos de nitrógeno pueden ser preferiblemente amoníaco líquido, compuestos orgánicos de nitrógeno, compuestos inorgánicos de nitrógeno u otros, con tal de que el contenido de dicho elemento (N), en átomos por ciento, sea superior al 2%.

15 3. Procedimiento de nitruración de polvos metálicos o no metálicos, por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno según la reivindicación 1 y 2, **caracterizado** porque en la molienda se añade, además, un agente controlador del proceso, tal como, por ejemplo, la cera EBS (etilen-bis-estearamida).

20 4. Procedimiento de nitruración de polvos metálicos y no metálicos, por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno según reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la nitruración puede ser total o parcial. El producto obtenido es un polvo compuesto de matriz metálica o cerámica, reforzado por nitruros y/o por otros compuestos cerámicos.

25 5. Polvos metálicos y no metálicos nitrurados, total o parcialmente, **caracterizados** porque se obtienen con el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1-4.

30 6. Polvos metálicos y no metálicos nitrurados total o parcialmente según reivindicación 5, **caracterizados** porque pueden ser materiales composites de base metálica o cerámica, nitruros propiamente dichos, oxinitruros, carbonitruros, oxicarbonitruros, u otros materiales cerámicos complejos ricos en nitruros.

35 7. Polvos metálicos y no metálicos nitrurados parcialmente según reivindicación 5-6 **caracterizados** porque el polvo está compuesto de matriz metálica o cerámica, reforzado por nitruros y/o por otros compuestos cerámicos.

40 8. Piezas fabricadas a partir de los polvos nitrurados según la reivindicación 1-7, **caracterizadas** porque se obtienen tras someter los polvos nitrurados a un proceso de conformación en caliente, tal como prensado en frío y sinterización, prensado y extrusión en caliente, prensado en caliente, sinterización por resistencia eléctrica, etc.

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 223 300

② Nº de solicitud: 200301963

③ Fecha de presentación de la solicitud: 08.08.2003

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C01B 21/06, B22F 9/16

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JAE-HYEOK S. et al. "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline TiN/TiB <sub>2</sub> composite powder". Scripta Materialia, 01.10.2002, Vol. 47, páginas 493-497.	1,2,4-8
X	NARANJO, M. et al. "Sintering of Al/AlN composite powder obtained by gas-solid reaction milling". Scripta Materialia, 31.07.2003, Vol. 49, páginas 65-69.	1-8
E	JUNG-SOO B. et al. "Effect of stoichiometry on mechanical reaction between Ti and Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> powders". Scripta Materialia, 30.01.2004, Vol. 50, páginas 279-283.	1,2,4-8
A	WEXLER, D. et al. "Ti-TiN hardmetals prepared by in situ formation of TiN during reactive ball millin of Ti in ammonia". Journal of Alloys and Compounds, 14.09.2004, Vol. 309, páginas 201-207.	1-8
A	CHEN, Y. et al. "Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperature using reactive ball milling". Chemical Physics Letters, 11.01.1999, Vol. 299, páginas 260-264.	1-8

#### 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

20.12.2004

Examinador

J. A. Peces Aguado

Página

1/1