



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 515**

51 Int. Cl.:

C22B 9/14 (2006.01)

C22B 34/12 (2006.01)

C22C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03741703 .7**

96 Fecha de presentación : **22.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1546420**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54 Título: **Procedimiento de separación.**

30 Prioridad: **22.07.2002 NZ 520369**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73 Titular/es: **Titanox Developments Limited**
240 Tristram Street
Hamilton, NZ

72 Inventor/es: **Zhang, Deliang;**
Adam, Gorgees y
Liang, Jing

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 315 515 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de separación.

5 **Campo técnico de la invención**

Esta invención se refiere a un proceso de separación.

10 En particular, esta invención se refiere a un método de separación de una fracción rica en metal de un material compuesto incluyendo ese metal.

Antecedentes de la técnica

15 Las aleaciones de titanio se han utilizado ampliamente en la fabricación de componentes para la aviación, implantes médicos, y maquinaria y estructuras para el procesamiento químico.

20 Las aleaciones de titanio también pueden ser utilizadas para sustituir el acero en la fabricación de componentes automotores, pero esta aplicación se ha visto limitada severamente por razones de costo. Este alto costo es en gran parte un resultado de costosos procesamiento por lotes (templas) que se utilizan para recuperar el titanio a partir de sus concentrados minerales, y de las dificultades técnicas asociadas a la fundición y aleación del titanio.

El proceso convencional de producción de titanio, el proceso Kroll, implica la reacción de TiO_2 y carbón, en la forma de coque, en gas de cloro a temperaturas de 800°C para formar TiCl_4 y monóxido de carbono.

25 El cloruro de titanio (TiCl_4) producido en la reacción existe como un líquido y tiene que ser purificado mediante destilación. El líquido se introduce en un horno que contiene un derretido de magnesio a una temperatura desde 680°C a 750°C para facilitar la formación de cloruro de magnesio (MgCl_2) y titanio puro. El MgCl_2 es un gas, mientras el titanio es una esponja sólida. La esponja se purifica por destilación o lixiviación utilizando ácido clorhídrico. El cloruro de magnesio puede reciclarse mediante un proceso de electrólisis. La esponja de titanio que se forma en este proceso
30 puede entonces procesarse ulteriormente para producir titanio de pureza comercial o aleaciones de titanio mediante fundición de arco al vacío u otros métodos semejantes de fundición.

35 Si se necesita polvo de titanio o de aleación de titanio, el titanio o las aleaciones de titanio tienen que ser calentadas a una temperatura elevada por encima de (1650°C) para producir titanio/derretido de aleación. Esto se atomiza en gotitas líquidas, que a su vez se solidifica en forma de polvos.

40 Las limitaciones de este proceso incluyen su complejidad y el uso de cloruro y magnesio. El proceso implica varios pasos de elevada temperatura en el que se necesita una elevada cantidad de energía. Esto contribuye al alto costo del titanio y de las aleaciones de titanio. El uso de cloro hace que el proceso sea agresivo respecto al medio ambiente. El metal magnesio es costoso, por lo que el uso de magnesio en el proceso también contribuye al alto costo del titanio. Este proceso tiene como resultado que el costo del polvo de la aleación de titanio esté en el intervalo de los 40 dólares estadounidenses por kilogramo.

45 La Patente de los EE. UU. No 6 264 719 (Zhang *et al.*) presenta tanto un compuesto reforzado mediante dispersión de base en aleación de titanio y un método de fabricación del mismo. Esta patente presenta el uso de la molienda intensiva mecánico en seco de elevada energía en el proceso de producción de compuestos de matriz de metal de base titanio. (MMC).

50 Los MMCs son compuestos de una aleación ingeniera convencional resistente y un material de segunda fase de elevada resistencia, que puede ser un óxido, nitrito, carburo o material intermetálico. Las aleaciones Reforzadas por Dispersión de Óxido (ODS) ocurren en un extremo del espectro de los MMCs. Éstos son compuestos de una aleación ingeniera resistente y una dispersión fina de un óxido. Típicamente, a fin de obtener la dispersión requerida, debe haber una fracción de volumen no mayor que el 10% de la segunda fase de óxido, que puede tener un tamaño de decenas de nm (nanómetros).

55 Mientras la Patente de los EE. UU. 6 264 719 presenta un método de producción de titanio basado en los MMCs a un costo reducido, ésta no presenta un método para separar los componentes no deseados dentro del MMC, ajustando por tanto el nivel de ciertos componentes en el compuesto a una concentración más deseable. También sería ventajosa la capacidad de utilización de tal proceso para recuperar componentes de metal incluso metales diferentes al Ti.

60 Todas las referencias, incluso cualesquiera patentes o aplicaciones de patentes citadas en esta especificación se incorporan aquí por referencia. No hay admisión respecto a que alguna referencia constituya técnica anterior. La discusión de las referencias declara lo que sus autores afirman, y los solicitantes se reservan el derecho de cuestionar la exactitud y pertinencia de los documentos citados. Se entenderá claramente que, aunque se haga referencia aquí
65 a un número de publicaciones de técnicas anteriores, esas referencias no constituyen una admisión respecto a que cualquiera de estos documentos forme parte del dominio común de la técnica, en Nueva Zelanda o en cualquier otro país.

Se reconoce que el término “comprender”, bajo diversas jurisdicciones, puede ser entendido con un sentido exclusivo o inclusivo. En lo referente a esta especificación, y a menos que se especifique lo contrario, el término “comprender” debe entenderse con un sentido inclusivo, i.e. que será entendido en el sentido de una inclusión no solo de los componentes listados a los que éste se refiera directamente, sino también a otros componentes o elementos no especificados.

Este razonamiento fundamental se utilizará también cuando el término “comprendido” o “comprendiendo” se utilicen en relación con uno o más de los pasos en un método o proceso.

Objeto de la presente invención

Es un objeto de la presente invención abordar problemas de la técnica anterior, o al menos brindarle al público una opción útil.

Los aspectos ulteriores y las ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de la descripción que se brinda solamente manera de ejemplo.

Sumario de la invención

Según un aspecto de la presente invención se brinda un método de separación de un componente cerámico de un compuesto de base metal - cerámico, incluyendo el método los pasos de aumentar el tamaño de al menos el componente cerámico dentro del compuesto de base metal - cerámico calentando el compuesto de base metal - cerámico, triturando el compuesto de base metal - cerámico, y separando entonces el componente cerámico de tamaño incrementado de los otros componentes del compuesto triturado para obtener una fracción rica en metal.

Preferiblemente el compuesto de base metal se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 1 500°C y aproximadamente 1 650°C.

Preferiblemente el compuesto de base metal se mantiene a una temperatura de entre aproximadamente 1 500°C y aproximadamente 1 650°C durante un tiempo de entre aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 10 horas.

Preferiblemente el componente aumenta en tamaño entre aproximadamente 15 μm a aproximadamente 100 μm .

Preferiblemente el metal es titanio, itrio o cobre. De mayor preferencia titanio.

Preferiblemente el compuesto de base metal es un compuesto metal - cerámico en el que el componente principal participa en más del 50% del compuesto.

Preferiblemente los materiales o fases que constituyen los compuestos de base metal incluyen fases metálicas, fases intermetálicas, óxidos, nitritos, carburos o silicatos.

Preferiblemente las fases metálicas, las fases intermetálicas y los óxidos incluyen $\text{Ti}(\text{Al}_x\text{O}_y)$, $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})$ y $\text{TiAl}(\text{O})$ y Al_2O_3 . Para facilidad de referencia a lo largo de la especificación, $\text{Ti}(\text{Al}_x\text{O}_y)$, $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})$ y $\text{TiAl}(\text{O})$ serán ahora referidos colectivamente como $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{O})$. Este término no debe considerarse como limitante.

Preferiblemente el componente que incrementa en tamaño en el compuesto de base metal es Al_2O_3 .

Preferiblemente el tamaño medio de partículas de Al_2O_3 se incrementa debido al tratamiento térmico que provoca engrosamiento de las partículas de Al_2O_3 .

Preferiblemente el paso de trituración del compuesto de base metal - cerámico después de tratamiento térmico resulta en la formación de un polvo y también en una disminución en el tamaño de un componente en comparación con otros componentes.

Preferiblemente el compuesto de base metal - cerámico es triturado y molido luego de tratamiento térmico para formar un polvo y disminuir el tamaño de un componente en comparación con otros componentes.

Preferiblemente la trituración, o trituración y molienda ocurre en un ambiente inerte tal como argón o vacío.

Preferiblemente el tiempo de trituración o el tiempo de trituración y molienda son limitados para minimizar la reducción del tamaño incrementado del componente.

Preferiblemente el polvo se mezcla con un agente tensoactivo y agua para producir una suspensión.

Preferiblemente la separación de los componentes se logra mediante tamizado, sedimentación, electroforesis, métodos electrostáticos, lixiviación química, o similares.

Preferiblemente el método produce una fracción rica en metal en forma de polvo que tiene una fracción de volumen del componente de metal mayor que aproximadamente 70%.

ES 2 315 515 T3

Preferiblemente la fracción de volumen es mayor que aproximadamente 90%.

Preferiblemente la fracción rica en metal recogida después de la separación se hace reaccionar con un agente reductor.

Preferiblemente el contenido de oxígeno de la fracción rica en metal es menor del 9,5 por ciento atómico.

Dibujo

Los aspectos adicionales de la presente invención se harán evidentes a partir de la descripción siguiente que se brinda a manera de ejemplo solamente y con referencia al dibujo acompañante en el cual:

Figura 1 - La microestructura del compuesto $T(Al,O)/Al_2O_3$ producido por presión menos sinterización del polvo del compuesto Al/TiO_2 a temperaturas diferentes (a) 1 550°C durante 3 horas y (b) 1 650°C durante 4 horas. La fase brillante es $Ti(Al,O)$ y la fase oscura es Al_2O_3 .

Descripción detallada de la invención

La invención de la presente solicitud está dirigida a grandes rasgos a la separación de metales a partir de materiales compuestos. Aunque hay métodos conocidos para conseguir esto, estos métodos sufren de algunas desventajas y se necesitan alternativas.

Por ejemplo, la reacción de combustión utilizada para producir el compuesto Ti_xAl_y/Al_2O_3 a partir del aluminio y los polvos de dióxido de titanio, tal como se describe en la Patente de los EE. UU. No 6 264 719, resulta en la formación de partículas de Al_2O_3 y una fase metálica o intermetálica rica en titanio.

La fase metálica o intermetálica del titanio es o $Ti(Al,O)$ que es una solución sólida de Al y oxígeno en titanio, o $Ti_3Al(O)$ o $TiAl(O)$ que es un compuesto intermetálico de aluminio de titanio que contiene oxígeno disuelto, o una mezcla de estas fases.

A menudo es una desventaja del método presentado en la Patente de los EE. UU. No 6 264 719 que la fracción de volumen del componente Al_2O_3 en el compuesto Ti_xAl_y/Al_2O_3 sea indeseablemente elevada, siendo mayor del 45% aproximadamente. Aunque el Al_2O_3 es un componente deseado de un compuesto metal - cerámico, a menudo es deseable reducir la fracción de volumen de Al_2O_3 a un nivel bajo menor que aproximadamente 30% y más preferiblemente que el 15%.

Al reducir la fracción de volumen de Al_2O_3 en el compuesto, las propiedades mecánicas de los compuestos metal - cerámicos tales como ductilidad y tenacidad a la fractura pueden ser mejorados.

Lo que es más importante, reduciendo la fracción de volumen del Al_2O_3 a menos del 15% o más preferiblemente al 10%, el polvo de Ti_xAl_y/Al_2O_3 puede reducirse aún más utilizando calcio, el hidruro de calcio u otros reductores apropiados para la aleación de titanio en aluminio de titanio, brindando por tanto una ruta alternativa para producir estos materiales metálicos de alto valor de base titanio. Este proceso puede utilizarse también para separar metales, tales como cobre o irio de compuestos que incluyan óxidos de esos metales (e.g Cu_2O ; Y_2O_3) por ejemplo.

Se ha encontrado que el tamaño medio de partículas del Al_2O_3 se incrementa con el tratamiento térmico, que provoca el engrosamiento de las partículas de Al_2O_3 . Esto puede verse en la Figura 1.

Con referencia específicamente a compuestos de titanio y la Figura 1, al calentar el compuesto en masa (a granel) $Ti_xAl_yAl_2O_3$ a un intervalo de temperaturas de entre aproximadamente 1 500°C y aproximadamente 1 650°C y manteniendo la temperatura durante un período de tiempo establecido; oscilando de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas, las partículas de Al_2O_3 sufren un engrosamiento significativo. El tamaño de la partículas de Al_2O_3 incrementa al intervalo de aproximadamente 15-100 μm . Las temperaturas superiores a 1 650°C pueden utilizarse también como se verá pero pueden ser poco prácticas en la práctica. El límite superior e inferior serán fácilmente discernibles al someterlos a examen.

Debe entenderse que el término "partícula" según la presente invención significa las partículas embebidas individuales que conforman un material y es un término conocido a alguien experto en la técnica. La configuración de una partícula dentro del sólido es por lo general controlada por la presencia de la matriz circundante y la aplicación de calor al material permitirá el engrosamiento de las partículas, o que crezcan en tamaño.

Es una ventaja de la presente invención que el tamaño medio de la partícula de Al_2O_3 pueda ser incrementado. Mediante engrosamiento de las partículas de Al_2O_3 en el compuesto, el material se hace más favorable para los pasos ulteriores de separación. Esto es contrario a la sabiduría convencional ya que el engrosamiento de las partículas embebidas dentro de un compuesto es por lo general indeseable, debido a que las partículas engrosadas pueden disminuir la resistencia total del producto final.

ES 2 315 515 T3

A fin de facilitar la separación del Al_2O_3 de tamaño incrementado a partir del $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{O})$, el compuesto con las partículas Al_2O_3 engrosadas es triturado y molido para producir un polvo de $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$. La mayoría de las partículas en polvo (mayores del 85% en volumen) serán partículas metálicas ricas en Ti o partículas Al_2O_3 . El paso de la molienda será preferiblemente ajustado para reducir el tamaño de las partículas metálicas ricas en Ti a la vez que se minimiza la reducción del tamaño del otro componente (i.e. Al_2O_3).

En algunas realizaciones, la molienda del compuesto es realizada bajo un ambiente inerte. Esto podría incluir una atmósfera inerte, tal como argón, o un vacío.

En realizaciones preferidas, la atmósfera inerte es argón.

La molienda tiene que ser controlado de modo que la microestructura del compuesto se fraccione en partículas de polvo de Al_2O_3 y de $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{O})$.

En realizaciones preferidas se limita el tiempo de molienda a fin de evitar que se exceda la molienda del Al_2O_3 (u otro componente indeseable) más allá del tamaño preferido de partícula.

El tamaño de partículas preferido del Al_2O_3 es aproximadamente el tamaño de las partículas de Al_2O_3 producidas después del engrosamiento del grano. En otras palabras, los procesos de molienda y trituración tendrán un efecto mínimo sobre el tamaño del Al_2O_3 . Es una característica de la partícula de Al_2O_3 que después de engrosarse en la estructura de la partícula resulte a menudo en un cristal único. Un material de un cristal único carece o no tiene ninguna microestructura, incluyendo los límites de grano. Es una característica de un único cristal que la carencia de defectos aumenta la resistencia total y por tanto el cristal único de Al_2O_3 es duro y resistente a la trituración. La fase metálica o intermetálica por otra parte es de fácil molienda, en comparación el Al_2O_3 y el tamaño de partículas medio de cada componente es por tanto considerablemente diferente después de la molienda.

En algunas realizaciones la separación del Al_2O_3 pudiera llevarse a cabo mediante un tamizado o similar después de moler el compuesto de base metal - cerámico, sin embargo, esto se enuncia a manera de ejemplo solamente y no debería ser considerado como limitante en modo alguno ya que los componentes del Al_2O_3 ricos en Ti también podrían separarse utilizando por ejemplo electroforesis, técnicas electrostáticas (como electro absorción) o mediante métodos químicos de lixiviación.

En las realizaciones preferidas la separación del Al_2O_3 a partir de otros componentes del polvo de $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ triturado es por sedimentación de los componentes en un líquido.

Para preparar la suspensión para sedimentación, el polvo de $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ triturado se muele junto con una mezcla de agua (solvente) y agente tensoactivo para asegurar un buen recubrimiento de cada partícula de polvo por parte de las moléculas de agua/agente tensoactivo creando una suspensión. Como una alternativa, el polvo puede mezclarse con el agente tensoactivo antes de mezclarse con el agua (u otro líquido/solvente apropiado) para crear la suspensión.

En realizaciones preferidas la mezcla agua/agente tensoactivo tiene un pH en el intervalo de 4-10. Sin embargo, debería apreciarse que esto se enuncia solamente a manera de ejemplo y no debería considerarse en forma alguna como limitante.

En algunas realizaciones el agente tensoactivo es o dodecil sulfato de sodio (SDS) ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{-Na}^+$) o ácido poliácrico [$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{I}_n$], aunque éstos se enuncian solamente a manera de ejemplo y no deberían considerarse en forma alguna como limitante.

En realizaciones preferidas, el agente tensoactivo es el dodecil sulfato de sodio (SDS) ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{-Na}^+$).

En otras realizaciones preferidas, la proporción de agente tensoactivo a polvo es típicamente 1:10 por peso.

El recubrimiento del agente tensoactivo en las partículas de polvo proporciona varias ventajas. Mientras los tamaños de las partículas ricas en diferentes componentes del compuesto han sido diferenciadas mediante proceso de engrosamiento del grano y procesos ulteriores de molienda, si ellas fueran simplemente suspendidas en el agua (o un solvente similar), la velocidad de sedimentación sería demasiado alta para diferenciar los tiempos de sedimentación de los dos tipos de partículas en polvo. La adición del agente tensoactivo ayuda a la suspensión de las pequeñas partículas en el líquido durante un tiempo más largo y asegura la ruptura del aglomerado y separación de las partículas, y así permite que las partículas mayores y más pesadas ricas en Al_2O_3 se desprendan, como un sedimento, mucho antes que las partículas más pequeñas ricas en $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{O})$.

Una vez que el compuesto molido está suficientemente recubierto, la suspensión puede ser mezclada entonces con una cantidad de líquido para hacer una suspensión con una concentración de polvo preferida.

En algunas realizaciones, la concentración de polvo en la suspensión es de 5-20 g/litro.

En realizaciones preferidas, la concentración de polvo en la suspensión es de 10-15 g/litro.

ES 2 315 515 T3

Debe señalarse que el agua en la cual se suspende el polvo también podría ser una solución de base acuosa, aunque éstas se enumeran solamente a manera de ejemplo y no deberían considerarse como limitante. Se prefiere, sin embargo, que el agente de suspensión sea agua.

5 La suspensión puede ser vertida entonces en una columna de altura que fluctúa entre 0,3 m a 10 m permitiendo que se asiente. En realizaciones preferidas, el tiempo de asiento fluctúa de 30 minutos a 4 horas.

Después del asiento durante un periodo del tiempo, la suspensión, que ahora contiene principalmente polvo rico en $Ti_xAl_y(O)$, se extrae de la columna y el polvo sólido se separa del líquido mediante filtrado, separación mediante
10 centrifugación, u otros métodos típicos de separación de líquido/sólido para producir un polvo rico en $Ti_xAl_y(O)$. El sedimento principalmente contiene polvo rico en Al_2O_3 .

Debe apreciarse que aunque el sedimento contiene Al_2O_3 y éste sea rico solamente en este componente, estarán presentes otros componentes. El proceso de molienda producirá componentes de diferentes tamaños de partículas promedio, así que todavía se mantendrá algún Al_2O_3 también en la suspensión.
15

El polvo rico en $Ti_xAl_y(O)$ producido desde la primera ronda de sedimentación de columna típicamente contiene de 20 - 40% de volumen de Al_2O_3 . Para reducir aún más la fracción de volumen del Al_2O_3 en el polvo, el polvo puede ser comprimido, compactado y engrosado para producir un compuesto de $Ti_xAl_y(O)/Al_2O_3$, pudiendo repetir de nuevo
20 el ciclo de trituración, molienda acuosa, mezclado con un líquido y de sedimentación de columna.

Debe apreciarse que este ciclo de proceso puede repetirse múltiples veces para reducir la fracción de volumen de Al_2O_3 a un nivel típicamente en el intervalo del 10-20%.

25 También debe apreciarse que el Al_2O_3 en el polvo rico en $Ti_xAl_y(O)$ también puede reducirse utilizando otros medios de separación, como electroforesis o separación magnética o similar, sin embargo éstos son enunciados solamente a manera de ejemplo y no deben considerarse como limitantes.

En otra realización de la presente invención, el polvo rico en $Ti_xAl_y(O)$ que tiene una fracción de volumen de Al_2O_3 preferiblemente inferior a menos de aproximadamente el 15% puede reducirse aún más mezclándola con calcio, hidruro de calcio u otros reductores, calentándola para facilitar la reacción entre el Al_2O_3 y el reductor para consumir la mayoría del Al_2O_3 , y entre el $Ti_xAl_y(O)$ y el reductor para reducir el contenido de oxígeno disuelto en la fase $Ti_xAl_y(O)$.
30

Por ejemplo, como subproducto de estas reacciones, la fase de óxido de calcio puede ser lixiviada utilizando ácidos ligeros tales como el ácido fórmico, ácido acético o similares, sin embargo, estos se enuncian solo a manera de ejemplo y no deben considerarse como limitantes. De esta manera, puede producirse una aleación de Ti-Al o compuestos de Ti_xAl_y que contenga menos del 1,5 por ciento atómico de oxígeno disuelto.
35

40 Resulta ventajoso tener la capacidad de producir aleaciones de base titanio o compuestos intermetálicos con un contenido de oxígeno por debajo del 1,5% atómico, ya que el oxígeno disuelto tiene un efecto perjudicial en las propiedades mecánicas de estos materiales, y reduce por tanto consecuentemente sus valores.

De manera alternativa, el polvo rico en $Ti_xAl_y(O)$ que contiene menos del 10 por ciento en volumen de Al_2O_3 puede mezclarse posteriormente con algunos metales de las tierras raras, como itrio y cerio y sinterizarse para permitir la reacción de los metales de las tierras raras con Al_2O_3 y $Ti_xAl(O)$ para formar compuestos que consisten en Ti_xAl_y con un bajo contenido de oxígeno disuelto (menos de 1,5 por ciento atómico) y partículas de óxidos de las tierras raras.
45

La adición de metales de las tierras raras al polvo rico en $Ti_xAl_y(O)$ permite la producción de materiales especializados de alto valor con ciertas características deseables en dependencia del metal de las tierras raras añadido.
50

El término "metal de las tierras raras" es un término conocido por parte de los expertos en la técnica y se refiere a metales que aparecen en la serie lantánidos de la tabla periódica de elementos.

55 Como los materiales de partida requeridos para producir el compuesto final rico en $Ti_xAl_y(O)$, son el polvo de TiO_2 , polvo de Al y otros polvos de metales o de óxidos metálicos, deberían tener niveles de pureza de al menos el 98,5% para asegurar la pureza de las aleaciones de titanio producidas, debe apreciarse que en algunos casos, pueden utilizarse materiales de partida de pureza inferior, como la escoria titanífera de fundición. Esta escoria contiene típicamente 33% de óxidos de titanio en una base molar.

60 Debe apreciarse que un material de partida de pureza inferior puede poner en riesgo la calidad de las aleaciones de base titanio o los compuestos que se formen. Cuando se utiliza material de partida menos puro, puede ser necesaria la modificación del proceso para acomodar la menor pureza de los materiales de partida.

65 Es una ventaja de la presente invención que el $Ti_xAl_y(O)$ de alta pureza con cantidades presentes limitadas y controlables de Al_2O_3 pueda producirse mediante un método de fabricación de un costo relativamente bajo, no agresivo al medio ambiente. El proceso es también adaptable a la separación de otros metales como se refirió anteriormente. La utilización de procesos de molienda y de separación como se ha descrito, los experimentos con óxido de cobre

ES 2 315 515 T3

y aluminio, y óxido de itrio y aluminio han mostrado la aplicabilidad de estos métodos para separar también otros compuestos de base metal. Un análisis óptico de los resultados de la separación en estos casos confirmó una diferenciación del tamaño de partículas entre los componentes. Así los principios básicos del proceso como se han descrito específicamente para el titanio también se aplican, por ejemplo, a la separación de estos metales.

Es también una ventaja de la presente invención que la técnica de separación no utilice materiales restringidos desde el punto de vista del medio ambiente, como cloro y similares.

También es una ventaja añadida de la presente invención que el costo del Ti_3Al de alta pureza se reduzca considerablemente en comparación con los costos de producción existentes actualmente para el Ti_3Al .

Debe entenderse que el término "componente" de acuerdo con la presente invención significa una fase que compone parte de un compuesto de base metal. Aunque debe apreciarse que hay al menos dos componentes en un compuesto de base metal, no hay teóricamente ningún límite al número de componentes que forman parte del compuesto de base metal.

Ejemplos

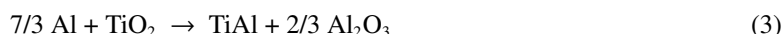
Los pasos que se detallan más adelante utilizan como material de partida al polvo del compuesto Al/TiO_2 formado por el método de producción tal como se presenta en la Patente de los EE. UU. No 6 264 719 y presentan el método de producción de la aleación de $TiAl$ de alta pureza compuestos de metales de Ti_xAl_y con Al_2O_3 en concentraciones bajas y controladas.

El material de partida utilizado en el proceso es polvo de TiO_2 , el polvo de Al y otros óxidos metálicos o polvos de óxidos metálicos, requieren un nivel de pureza de al menos el 98, 5% para asegurar que la pureza de las aleaciones de titanio producidas tengan la calidad deseada.

Paso 1

Sinterización de reacción del compuesto en masa del $Ti_xAl_y(O)/Al_2O_3$

El compuesto en polvo de Al/TiO_2 producido utilizando el método presentado en la Patente de los EE. UU. No. 6 264 719 se presiona (prensa) hasta llevarlo a un compacto. La relación molar entre Al y TiO_2 puede controlarse según una de las expresiones nominales siguientes:



El material compactado se calienta a una temperatura suficientemente alta como para inflamar (encender) la reacción compuesta entre el Al y el TiO_2 , formándose $Ti_xAl_y(O)$ incluyendo $Ti(Al,O)$ y Al_2O_3 . La reacción de combustión y de calentamiento también causa la sinterización del polvo compactado llevándolo a una masa de compuesto de $Ti_xAl_y(O)/Al_2O_3$. La temperatura requerida para la ignición es de 700°C.

Alternativamente, el compuesto en polvo de Al/TiO_2 puede calentarse a una temperatura superior a los 700°C para permitir la ignición de la reacción de combustión entre Al y TiO_2 formando compuesto $Ti_xAl_y(O)/Al_2O_3$ en polvo.

El compuesto en polvo de $Ti_xAl_y(O)/Al_2O_3$ puede ser presionado llevándolo a un compacto y sinterizado a una masa de $Ti_xAl_y(O)/Al_2O_3$ manteniendo el compacto a 1 550°C durante dos horas.

Paso 2

Método de Engrosamiento del tamaño de la partícula de Al_2O_3

El compuesto en masa de $Ti_xAl_y(O)/Al_2O_3$ se calienta a 1 650°C y es mantenido a esta temperatura durante 4 horas para hacer que las partículas de Al_2O_3 en el compuesto $Ti_xAl_y(O)/Al_2O_3$ puedan ser considerablemente engrosadas, como se muestra en la Figura 1. El tamaño de las partículas de Al_2O_3 debería estar en el intervalo de 15 - 100 μm . La velocidad de calentamiento es de 5°C/minuto.

Debe notarse que a veces podría ser ventajoso combinar el paso 1 y el paso 2.

ES 2 315 515 T3

Paso 3

Preparación del compuesto para separación

- 5 Triture y muela el compuesto $Ti_xAl_y(O)/Al_2O_3$ de microestructura engrosada utilizando un molino mecánico bajo argón u otra atmósfera inerte incluyendo un vacío. El tiempo de molienda debe ser aproximadamente de 20 minutos. La condición de trituración necesita controlarse de tal modo que la microestructura compuesta quede fragmentada en partículas discretas de polvo de Al_2O_3 y $Ti_xAl_y(O)$. La molienda no debe ser demasiado prolongada debiendo evitar la reducción del tamaño de la partícula de Al_2O_3 . El tamaño de las partículas de polvo está en el intervalo de 0.5-100 μm . El polvo contiene 40-60% de Al_2O_3 en dependencia de la tasa molar de Al/TiO_2 en el polvo de partida.

Paso 4

- 15 *Adición de un agente tensoactivo al polvo y producción de la suspensión*

El polvo de $Ti_xAl_y(O)/Al_2O_3$ producido en el paso 3 se mezcla ulteriormente con agua y agente tensoactivo en una proporción de 1 g de polvo por 10 ml de agua y 0,1 g de agente tensoactivo en un molino mecánico. El agente tensoactivo es el dodecil sulfato de sodio. El tiempo de molienda es de 30 minutos, o lo suficientemente largo como para recubrir la superficie de las partículas de polvo con agua y con las moléculas del agente tensoactivo. Al final de este paso se produce una suspensión.

Paso 5

- 25 *Separación de la suspensión*

La suspensión del paso 4 se mezcla con una cantidad grande de agua para preparar una suspensión con una concentración en polvo de aproximadamente 10 g/litro. La suspensión se vierte entonces en una columna con una altura de 5 m. Después de un tiempo de una hora, la suspensión se separa del líquido utilizando un método típico de separación sólido - líquido, tal como la filtración o separación por centrifugación. El polvo producido se denomina polvo B1. Mientras tanto, el sedimento en el fondo de la columna también se retira de la columna y se filtra. El polvo producido a partir del sedimento es denominado polvo B2. El polvo B1, que representa típicamente el 30-50% del polvo total de partida, contiene del 20-40% de Al_2O_3 . El polvo B2, que representa típicamente del 50-70% del polvo total de partida, contiene del 70-85% de polvo Al_2O_3 -B1 tiene un tamaño de partículas en el intervalo de 0.5-10 μm , mientras que el polvo B2 tiene un tamaño de partículas típicamente en el intervalo de 5-100 μm .

Paso 6

- 40 *Separación ulterior de polvos de bajo contenido de Al_2O_3*

El polvo de B1 se compacta utilizando una prensa mecánica y el material recorre de nuevo del paso 1 al paso 5 para producir polvos B3 y B4, el polvo B3 es de la suspensión y contiene una fracción de volumen inferior de Al_2O_3 respecto al polvo B1. La fracción de volumen de artículos Al_2O_3 en el polvo B3 está en el intervalo del 15-25%. B4 es el subproducto del proceso. Los polvos B1 a B4 son todos valiosos por derecho propio.

Los pasos del 1 al 5 pueden repetirse más de una vez para producir polvos B5 y B6 u otros aún más refinados.

- 50 Paso 6a

Extracción de polvo rico en titanio de la suspensión

55 El polvo B1 o B3 producido en el paso 5 se mezcla con agente tensoactivo y agua para producir una suspensión con una concentración sólida de aproximadamente 10 g/litro. El polvo rico en titanio se extrae entonces de la suspensión utilizando un método de electroforesis o de separación magnética.

Paso 7

- 60 *Adición de hidruro de calcio para reducir el contenido de oxígeno en el polvo rico en titanio*

Una vez que la fracción de volumen de Al_2O_3 en el polvo rico en $Ti_xAl_y(O)$ se ha reducido por debajo del 30% el polvo puede mezclarse entonces con el hidruro de calcio y calentarse a 1 100°C para facilitar la reacción entre el Al_2O_3 y el hidruro de calcio para eliminar el Al_2O_3 , y entre el $Ti_xAl_y(O)$ y el hidruro de calcio para reducir el contenido de oxígeno en la fase de $Ti_xAl_y(O)$ por debajo del 1,5 por ciento atómico. Como un subproducto de la reacción, la fase CaO y $3CaO/Al_2O_3$ puede lixivarse entonces utilizando ácidos ligeros, tales como ácidos fórmicos y acéticos.

ES 2 315 515 T3

Paso 7a

Adición de Y y Ce al polvo rico en titanio

- 5 De manera alternativa, una vez que la fracción de volumen del Al_2O_3 en el polvo rico en $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{O})$ está por debajo del 10%, el polvo se mezclará con metales de las tierras raras, como el itrio (Y) y cerio (Ce) para reaccionar con Al_2O_3 y $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{O})$ para formar compuestos consistentes en Ti_xAl_y con un contenido de oxígeno disuelto bajo ($<1\%$) y las partículas de metales de las tierras raras.
- 10 Los tiempos de los métodos de procesamiento (basados en la modernización del trabajo básico de investigación) eran los siguientes:
- 1 Tiempo de molienda mecánica de alta energía (Molino de Disco) fue de 2 horas para 250 g de Al/TiO_2 .
 - 15 2 Cronometraje de tratamiento de calor fue de 3 horas a alta temperatura tal como 1 500-1 600°C para el polvo del producto molido prensado. Después de este tratamiento térmico el polvo del producto intermedio será $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ con una alta fracción de volumen de Al_2O_3 .
 - 20 3 Tiempo de trituración de las pellas fue de 10 minutos (en el molino de disco).
 - 25 4 Molienda acuosa del $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ con alta fracción de volumen de Al_2O_3 durante 30 minutos a fin de desagregar el $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})$, y las partículas de Al_2O_3 y evitar que éstas se agreguen de nuevo.
 - 30 5 El polvo molido mojado se coloca en una columna de sedimentación a gran escala durante 2 horas como tiempo de asentamiento. Después de esto se decanta la fracción superior de la columna de sedimentación que contiene el $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ con baja fracción de volumen de Al_2O_3 . La cantidad de este material es aproximadamente el 50% del polvo total en la primera etapa.
 - 35 6 Reducción del hidruro de metal durante 4 horas a alta temperatura del $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ con baja fracción de volumen de Al_2O_3 para lograr diferentes clases de aleaciones de titanio. Podemos controlar este procesamiento químico para lograr o $\text{Ti}_3\text{Al/TiAl}$ o $\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}$ u otras aleaciones de titanio cualquiera en dependencia de los constituyentes de partida.
 - 7 Lavado durante 4 horas para deshacerse de los subproductos.
- Esta técnica de separación que hemos desarrollado es una herramienta de una técnica singular para separar partículas de materiales diferentes, que tienen alguna barrera de aglomeración de partículas. No importa si ellas son de densidades similares o diferentes. Con densidades diferentes la molienda acuosa ayudará a desagregar las partículas separando entonces las partículas dentro de la suspensión utilizando la columna de sedimentación. Cuando hay poca diferencia en las densidades, el tratamiento térmico engrosará las partículas, luego mediante trituración podemos alcanzar la diferenciación de las partículas entre partículas de fases diferentes. Esto fue lo que sucedió entre las partículas de $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})$, y de Al_2O_3 .
- 45 Para producir 1 kilogramo de aleación pura de titanio necesitamos 3,3 kilogramos del $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ con alta fracción de volumen de Al_2O_3 (que es el producto del tratamiento térmico del Al/TiO_2) en este caso podemos decir que necesitamos 2,24 kilogramos de TiO_2 y 1,06 kilogramos de polvo de Al para entonces moler seguido de tratamiento de calor.
- 50 El producto final de $\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}$ es una aleación de aluminio de titanio con poca o ninguna fase Al_2O_3 . Técnicas de análisis diferentes, tales como la difracción de rayos X, SEM (microscopía de escaneo de electrones), análisis EDX y mapeo de rayos X confirman esto. El análisis de combustión de polvo utilizando equipos Leco confirma que esta aleación de titanio también tiene un bajo contenido de oxígeno (tan bajo como aproximadamente 0,8% de peso).
- 55 Como en la descripción anterior se ha hecho referencia a componentes específicos o integrantes de la presente invención que tienen equivalentes conocidos, entonces tales equivalentes se incorporan aquí como si se expusieran individualmente.
- 60 Aunque esta invención ha sido descrita solamente a manera de ejemplo y con referencia a sus posibles realizaciones debe entenderse que pueden hacerse modificaciones o mejoras sin apartarse del alcance o espíritu de la presente invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citadas por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. Este no forma parte del documento de la patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP no reconoce reclamaciones o responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

US 6 264 719 B, Zhang

REIVINDICACIONES

1. Un método de separación de un componente cerámico de un compuesto de base metal - cerámico, incluyendo el método los pasos de incrementar el tamaño de al menos el componente cerámico dentro del compuesto de base metal - cerámico mediante el calentamiento del compuesto de base metal - cerámico, la trituration del compuesto de base metal - cerámico, y la separación entonces del componente cerámico de tamaño incrementado de los otros componentes del compuesto triturado para dar como resultado una fracción rica en metal.

2. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de base metal se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 1 500°C y aproximadamente 1 650°C.

3. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el compuesto de base metal se mantiene a una temperatura de entre 1 500°C y 1 650°C durante un tiempo de entre aproximadamente 0,5 horas y aproximadamente 10 horas.

4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente aumenta en tamaño entre aproximadamente 15 μm y aproximadamente 100 μm .

5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el metal es titanio, itrio o cobre.

6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de base metal es un compuesto metal - cerámico en el que el componente principal constituye más del 50% del compuesto.

7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de base metal - cerámico incluye fases metálicas, fases intermetálicas, óxidos, nitritos, carburos o silicatos.

8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fases metálicas, fases intermetálicas y óxidos incluyen $\text{Ti}(\text{Al},\text{O})$, $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})$ y $\text{TiAl}(\text{O})$ y Al_2O_3 .

9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente cerámico que incrementa en tamaño es Al_2O_3 .

10. El método según la reivindicación 9, en el que el tamaño medio de partículas del Al_2O_3 se incrementa mediante el tratamiento térmico que provoca engrosamiento de las partículas del Al_2O_3 .

11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el paso de trituration del compuesto de base metal - cerámico después de tratamiento térmico de cómo resultado la formación de un polvo y también una disminución del tamaño de un componente en comparación con otros componentes.

12. El método según la reivindicación 11, en el que el compuesto de base metal - cerámico se tritura y muele luego de tratamiento térmico para formar un polvo y para disminuir el tamaño de un componente en comparación con otros componentes.

13. El método según la reivindicación 11 o 12, en el que la trituration o la trituration y la molienda ocurren en un ambiente inerte tal como en argón o vacío.

14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el tiempo de trituration o de trituration y molienda se limita para minimizar la reducción del tamaño incrementado del componente.

15. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que el polvo se mezcla con un agente tensoactivo y agua para producir una suspensión para separación.

16. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que la separación de los componentes se alcanza por sedimentación, electroforesis, métodos electrostáticos, lixiviación química, o similares.

17. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el método produce una fracción rica en metal en forma de polvo, que tiene una fracción de volumen del componente metálico mayor que aproximadamente 70%.

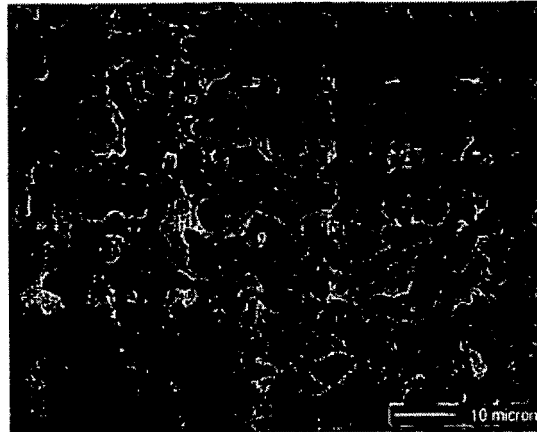
18. El método según la reivindicación 17, en el que la fracción de volumen es mayor que aproximadamente 90%.

19. El método según la reivindicación 17 o 18, en el que la fracción rica en metal recolectada después de la separación se hace reaccionar con un agente reductor.

20. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el que el contenido de oxígeno de la fracción rica en metal es menor que aproximadamente 1,5% atómico.

ES 2 315 515 T3

(a)



(b)

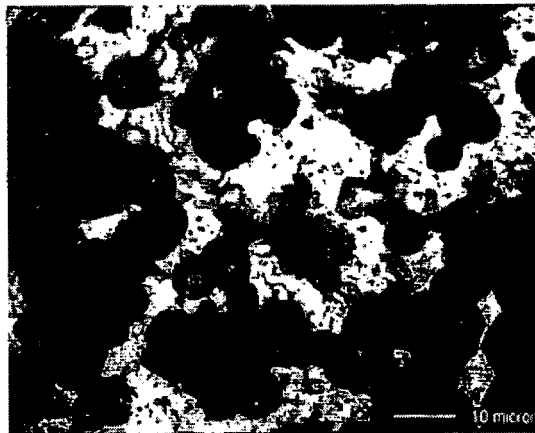


Figura 1