



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 485**

51 Int. Cl.:
C22B 34/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02781419 .3**

86 Fecha de presentación : **02.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1448802**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

54 Título: **Tratamiento electroquímico de materiales sólidos en sal fundida.**

30 Prioridad: **01.12.2001 GB 0128816**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

73 Titular/es: **Cambridge Enterprise Limited
The Old Schools, Trinity Lane
Cambridge, Cambridgeshire CB2 1TS, GB**

72 Inventor/es: **Fray, Derek John y
Copcutt, Robert Charles**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 300 485 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

Tratamiento electroquímico de materiales sólidos en sal fundida.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a un método y a un aparato para tratar materiales mediante la separación de especies no metálicas de metales y semimetales y sus composiciones y aleaciones. La invención se refiere también a los metales, semimetales, aleaciones y compuestos intermetálicos así producidos. En particular, la invención se refiere a la producción directa de metales y semimetales mediante la separación de los óxidos u otros compuestos del oxígeno, o de otras especies no metálicas, y a la purificación de metales y semimetales mediante la separación del oxígeno disuelto o de otras especies no metálicas.

Antecedentes de la invención

15 Este documento se refiere al tratamiento de metales y semimetales, o metaloides, y sus compuestos y aleaciones, pero, para evitar la repetición, en la mayoría de los casos se hace referencia solamente a metales. Sin embargo, el experto apreciará fácilmente que en tales casos la expresión metal se debe interpretar que abarca tanto los metales, como los semimetales o metaloides.

20 Muchos metales forman óxidos, y algunos tienen una importante solubilidad para el oxígeno. En muchos casos, el oxígeno disuelto es nocivo y, por lo tanto, se necesita reducirlo o separarlo antes de que el metal se pueda aprovechar enteramente por sus propiedades mecánicas o eléctricas. Por ejemplo el titanio, el circonio y el hafnio son unos elementos altamente reactivos y rápidamente forman una capa de óxido cuando se exponen a ambientes que contienen oxígeno, incluso a temperatura ambiente. Esta pasivación es la base de su destacada resistencia a la corrosión bajo condiciones oxidantes. Sin embargo, esta alta reactividad lleva asociadas unas desventajas que han dominado la extracción y el tratamiento de estos metales.

30 Así como la oxidación a altas temperaturas de la manera convencional forma una costra de óxido, el titanio y otros elementos tienen una importante solubilidad para el oxígeno y otros metaloides (por ejemplo, carbono y nitrógeno), lo que da lugar a una considerable pérdida de ductilidad. Esta alta reactividad del titanio y de otros elementos del Grupo IVA se extiende a la reacción a elevadas temperaturas con materiales refractarios tales como los óxidos, los carburos, etc., contaminando y fragilizando además el metal base. Este comportamiento es extremadamente perjudicial en la extracción, fusión y tratamiento comerciales de los metales considerados.

35 Típicamente, la extracción de un metal a partir de su óxido se consigue calentando el óxido en presencia de un agente reductor (el agente reductor). La elección del agente reductor se determina mediante la termodinámica comparativa del óxido y del agente reductor, específicamente el balance de energía libre de la reacción de reducción. Este balance debe ser negativo para proporcionar la fuerza motriz para que avance la reducción.

40 La cinética de la reacción es influida, principalmente, por la temperatura de reducción y por las actividades químicas de los componentes implicados. Frecuentemente, esto último es una característica importante para determinar la eficacia del procedimiento y la completitud de la reacción. Por ejemplo, frecuentemente se encuentra que aunque una reducción particular debe en teoría avanzar hasta su terminación, la cinética se frena considerablemente por la disminución progresiva de las actividades de los componentes conforme la reducción avanza. En el caso de un material a base de óxido, esto puede dar lugar a un contenido residual de oxígeno (o de otros elementos que pueden estar presentes como impurezas) lo que puede ser perjudicial para las propiedades del metal reducido, por ejemplo disminuyendo su ductilidad, etc. Para conseguir un metal de alta calidad, frecuentemente esto conduce a la necesidad de operaciones adicionales para refinar el metal y separar las impurezas residuales finales.

50 Debido a que es alta la reactividad de los elementos del Grupo IVA, y considerable el efecto perjudicial de las impurezas residuales, la extracción de estos elementos normalmente no se lleva a cabo a partir del óxido sino reduciendo el cloruro, después de una cloración preliminar. Frecuentemente como agente reductor se usa magnesio o sodio. De esta manera, se pueden evitar los efectos perjudiciales del oxígeno residual. Sin embargo, este procedimiento más complejo inevitablemente conduce a mayores costes que hacen más caro el metal final, limitando sus aplicaciones y su valor para el potencial usuario.

55 Pese al uso de este procedimiento, todavía se produce contaminación con oxígeno. Por ejemplo, durante el tratamiento de los metales a altas temperaturas, debajo de la costra de óxido convencional, frecuentemente se forma una capa dura de un material enriquecido en oxígeno. En las aleaciones de titanio esto frecuentemente se llama capa de "alpha case", por el efecto estabilizante del oxígeno disuelto sobre la fase alfa en las aleaciones alfa-beta. Si esta capa no se separa, el tratamiento posterior a temperatura ambiente puede conducir a la iniciación de grietas en la capa superficial de la capa de alpha case, dura y relativamente frágil. Esto se puede propagar luego dentro del cuerpo del metal, por debajo de la capa de alpha case. Si la capa dura de alpha case o la superficie agrietada no se separan antes del tratamiento posterior del metal o antes de que el producto fabricado entre en servicio, puede haber una considerable reducción del rendimiento, especialmente de las propiedades de fatiga. No se dispone de un tratamiento térmico en atmósfera reductora como medio para superar este problema en los metales del Grupo IVA, debido a la fragilización por

ES 2 300 485 T3

hidrógeno de estos metales y a que el óxido u “oxígeno disuelto” no se pueden reducir o minimizar suficientemente. Los costes comerciales que se originan por este problema son importantes.

5 En la práctica, por ejemplo, frecuentemente el metal se limpia después de mecanizar en caliente, separando la costra de óxido mediante rectificación mecánica, chorreado con arena, o usando una sal fundida, y luego decapando con ácido para separar la capa enriquecida en oxígeno del metal de debajo de la costra, frecuentemente en mezclas de HNO₃/HF. Estas operaciones son costosas en cuanto a pérdida del rendimiento de metal, consumibles y, sobre todo, en el tratamiento de efluentes. Para minimizar la formación de la costra y los costes asociados con la separación de la costra, generalmente la mecanización en caliente se lleva a cabo a una temperatura tan baja como sea práctica. Sin embargo, esto reduce la productividad de la planta, y aumenta la carga de la planta debido a la reducida aptitud del metal para ser trabajado a temperaturas menores. Todos estos factores aumentan los costes del tratamiento.

15 Además, el decapado con ácido no siempre es fácil de controlar, bien en cuanto a la contaminación del metal por hidrógeno, lo que conduce a considerables problemas de fragilización, o bien en cuanto al acabado superficial y el control dimensional. Esto último es especialmente importante en la producción de materiales delgados, tales como chapas finas, cables delgados, etc.

20 Por lo tanto, es evidente que un procedimiento que pueda separar de un metal la capa de óxido y, adicionalmente, el oxígeno disuelto de la capa de *alpha case* de la sub-superficie, sin el correado con arena y el decapado descritos antes, puede tener unos considerables beneficios técnicos y económicos en el tratamiento de metales y la extracción de metales.

25 Un procedimiento tal, también puede tener ventajas en las etapas auxiliares del tratamiento de purificación o del proceso de transformación de metales. Por ejemplo, las limaduras de torneado producidas, bien durante la separación mecánica de la capa de *alpha case* o bien en la mecanización de un producto al tamaño terminado, son difíciles de reciclar debido a su alto contenido de oxígeno y la dureza consiguiente, y al efecto resultante en la composición química y la dureza del metal en el que se reciclen.

30 Incluso, pueden acumularse mayores ventajas si el metal que ha estado en servicio a temperaturas elevadas y, por lo tanto, se ha oxidado o contaminado con oxígeno, se puede rejuvenecer mediante un tratamiento sencillo. Por ejemplo, la vida de un álabe o de un disco de compresor de un motor de aviación fabricados a partir de una aleación de titanio se limita, hasta un cierto punto, por el espesor de la capa de *alpha case* que se forma durante la fabricación y durante el servicio, y los consiguientes peligros de iniciación y propagación de grietas superficiales en el cuerpo del disco que conducen a una avería prematura. En este caso, no es posible realizar un decapado con ácido y una rectificación, ya que puede que no se tolere una pérdida de dimensiones. Una técnica que disminuya el contenido de oxígeno disuelto sin afectar las dimensiones globales de un componente, especialmente en formas complejas tales como álabes o discos de compresores, tiene obvios y muy importantes beneficios económicos. En un motor de aviación, por ejemplo, debido al efecto de la temperatura sobre la eficacia termodinámica, estos beneficios se acentúan si permiten que los discos operen no solamente durante periodos de tiempo más largos a la misma temperatura, sino posiblemente también a temperaturas más altas donde se puede conseguir una mayor eficacia del combustible del motor de aviación.

45 Además del titanio, un metal adicional de interés comercial es el germanio, que es un elemento semimetal semiconductor, o metaloide, que se encuentra en el Grupo IVB de la Tabla Periódica. Este elemento se usa en óptica y electrónica infrarrojas en un estado altamente purificado. El oxígeno, fósforo, arsénico, antimonio y otros metaloides son impurezas típicas que se deben controlar cuidadosamente en el germanio para asegurar un rendimiento adecuado. El silicio es un elemento semiconductor similar y sus propiedades eléctricas dependen considerablemente de la pureza de su contenido. El control de la pureza de los parientes silicio o germanio en la fabricación de dispositivos es fundamentalmente importante para proporcionar una base segura y reproducible sobre la que se puedan edificar las propiedades eléctricas requeridas en circuitos integrados de ordenador, etc.

50 La patente de EE.UU. 5.211.775 describe el uso del calcio metálico para desoxidar titanio. Okabe, Oishi y Ono (Met. Trans B.23B (1992):583), han usado una aleación de calcio-aluminio para desoxidar el aluminio de titanio. Okabe, Nakamura, Oishi y Ono (Met. Trans B.24B (1993):449) describen la separación del oxígeno disuelto en titanio sólido mediante la producción electroquímica de calcio a partir de una masa fundida de cloruro de calcio, en la superficie de la solución sólida de titanio-oxígeno. Okabe, Devra, Oishi, Ono y Sadoway (Journal of Alloys and Compounds 237 (1996) 150) han desoxidado itrio usando un enfoque similar.

60 Ward *et al.*, Journal of the Institute of Metals (1961) 90:6-12, describen un tratamiento electrolítico para la separación de varios elementos contaminantes del cobre fundido, durante un procedimiento de refinado. El cobre fundido se trata con cloruro de bario como electrolito en una cuba electrolítica. Los experimentos muestran que se puede separar el azufre usando este procedimiento. Sin embargo, la separación del oxígeno es menos segura, y el procedimiento requiere que el metal se funda, lo que se suma al coste global del procedimiento de refinado. Por lo tanto, el procedimiento es inadecuado para un metal tal como el titanio que funde a 1.660°C y que tiene una masa fundida altamente reactiva.

65 La patente WO-A-99/64638 (PCT/GB99/01781) describe un método electrolítico, denominado electro-desoxidación, para la separación del oxígeno y otras especies no metálicas de una muestra de un metal sólido o de un compuesto metálico, constituyendo la muestra el cátodo en una masa fundida de cloruro de calcio. Tomando como ejemplo el tra-

tamiento de un metal o un compuesto metálico que contienen oxígeno, cuando se aplicó un potencial catódico por debajo del potencial de deposición del calcio desde el cloruro de calcio, preferiblemente el oxígeno de la muestra se ionizó.

5 Compendio de la invención

La invención proporciona un método y un aparato para tratar metales y semimetales y sus compuestos y aleaciones, y los productos del método y el aparato, como se definen en las reivindicaciones independientes anexas. Las características preferidas o ventajosas de la invención se exponen en las sub-reivindicaciones dependientes.

Como se mencionó antes, el texto siguiente usa la expresión “metales”. Como un experto apreciará, esta expresión se debe considerar, donde sea apropiado, para abarcar los metales, los semimetales y los metaloides.

El inventor ha apreciado que en la publicación de la patente de la técnica anterior PCT/GB99/01781, comentada antes, surge el problema de la ineficacia de la electro-desoxidación para separar las especies no metálicas (X) con concentraciones bajas o reducidas. La patente PCT/GB99/01781, que se incorpora aquí como referencia, describe la electro-desoxidación de soluciones sólidas de especies no metálicas en metales (M^1) y de compuestos sólidos formados entre especies no metálicas y metales. En un ejemplo, se dispone como cátodo una muestra de un material que comprende una solución sólida o un compuesto sólido (ambos denominados M^1X) en una masa fundida que comprende una sal o una mezcla de sales (M^2Y) que contiene uno o más cationes (M^2) y uno o más aniones (Y). Luego se aplica al material un potencial catódico, lo que origina la disolución en la masa fundida de las especies no metálicas y, típicamente, su posterior desprendimiento en el ánodo.

Generalmente, esta técnica muestra una buena eficacia de corriente y energía con los compuestos metálicos y con los metales que contienen altas concentraciones de oxígeno o de otras especies no metálicas. Sin embargo, conforme la electro-desoxidación avanza, el inventor ha apreciado que la eficacia tiende a disminuir ya que se reduce la concentración de oxígeno o de otras especies no metálicas. El inventor considera que esto puede ser debido a la corriente que pasa a través de la masa fundida en forma de electrones.

El inventor también ha apreciado que este problema de reducción de la eficacia se puede estudiar usando la técnica del metal reactivo descrita más adelante, en combinación con la técnica de electro-desoxidación.

Por lo tanto, la presente invención puede proporcionar ventajosamente un método para tratar metales y sus compuestos y aleaciones, aplicando inicialmente la técnica de electro-desoxidación, y luego aplicando adicionalmente, o cambiando a, la técnica del metal reactivo conforme la eficacia de la electro-desoxidación disminuye.

En una realización preferida, el potencial catódico aplicado al material es menor que el potencial para la deposición en el cátodo de un catión, o de cualquier catión, desde la masa fundida.

Aquí se usa la expresión electro-desoxidación para describir el procedimiento de separación de la especie no metálica (X) de un material sólido, tal como un compuesto o una solución sólida, poniendo el material en contacto con la masa fundida y aplicándole un voltaje catódico de tal modo que se disuelva la especie no metálica, o especie aniónica. En electroquímica, la expresión oxidación implica un cambio del estado de oxidación y no necesariamente una reacción con el oxígeno. Sin embargo, no se debe deducir que la electro-desoxidación siempre implica un cambio de los estados de oxidación de los dos (o de todos los) componentes del compuesto; se cree que esto depende de la naturaleza del compuesto, tal como si es principalmente iónico o covalente. Además, no se debe deducir que la electro-desoxidación solamente se puede aplicar a un óxido; cualquier compuesto se puede tratar de esta manera. Otras expresiones para describir el procedimiento de electro-desoxidación en casos particulares pueden ser electro-descomposición, electro-reducción o electrolisis en estado sólido.

La técnica del metal reactivo

La técnica del metal reactivo implica la separación de una solución sólida metálica o un compuesto metálico sólido (denominado M^1X , en ambos casos) de una especie no metálica (X). La técnica implica poner un material, que comprende la solución sólida o el compuesto sólido (M^1X), en contacto con una masa fundida que comprende una sal o una mezcla de sales, que en el presente caso es ventajosamente, aunque no esencialmente, la misma que la masa fundida usada en el procedimiento de electro-desoxidación descrito antes. La masa fundida también se pone en contacto con, o contiene en solución, un segundo metal reactivo (M^3), diferente del M^1 . El metal reactivo puede ser o no el mismo que el catión o uno de los cationes (M^2) de la masa fundida.

El método del metal reactivo se basa en la comprensión de que un metal (M^3), que forma con una especie no metálica (X) un compuesto o una solución sólida más estables, puede ser capaz de reducir o purificar una solución o un compuesto sólidos menos estables (M^1X) del metal (M^1), en una realización preferida incluso avanzando lo suficiente para extraer el, o purificar la muestra de, metal (M^1). En la muestra, durante la aplicación del método, la especie no metálica se disuelve en la masa fundida y luego reacciona con el metal reactivo para formar un producto de reacción más estable que el material sólido (M^1X). Aquí al metal M^3 se le denomina metal reactivo, ya que es más reactivo que el metal M^1 (con la especie no metálica (X) bajo las condiciones de reacción).

Por otra parte, en una realización preferida, si la masa fundida tiene alguna, o suficiente, conductividad electrónica, puede que no haya necesidad de hacer una conexión eléctrica directa entre el metal reactivo (M^3) y la solución o el compuesto sólidos (M^1X), ya que la corriente electrónica requerida para posibilitar la reacción puede fluir a través de la masa fundida. Alternativamente, se puede hacer ventajosamente un contacto eléctrico entre M^3 y M^1X , por ejemplo por medio de un circuito exterior. Una conexión eléctrica tal puede ser ventajosa o incluso necesaria si la sal fundida tiene una conductividad electrónica baja.

De este modo, durante la ejecución del método del metal reactivo, una realización preferida de la invención puede proporcionar un método para separar una especie no metálica (X) de una solución sólida en un metal o de un compuesto metálico (M^1X), poniendo la solución o el compuesto sólidos en una sal fundida (M^2Y) que contiene un metal reactivo (M^3), en la que el producto de reacción (M^3X) es más estable que la solución o el compuesto sólidos de modo que la especie no metálica se separa de la solución o el compuesto sólidos.

Ventajosamente, M^2Y es más estable que M^1Y o M^3Y , y M^2X es más estable que M^1X y tan estable o más que M^3X .

Aspectos generales de la invención

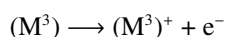
En términos generales, la invención se puede llevar a cabo ventajosamente de la siguiente manera. Se pone una muestra de una solución sólida o un compuesto sólido (M^1X) en contacto con la sal fundida (M^2Y). Se aplica al material un potencial catódico para separar una parte de la especie no metálica mediante electro-desoxidación. Conforme esta reacción avanza se vuelve menos eficaz y así, en un punto predeterminado, se pone una fuente de un metal reactivo (M^3) en contacto con, o se disuelve en, la sal fundida, y si se requiere se conecta electrónicamente a la muestra, bien mediante una conducción electrónica a través de la sal o bien a través de un circuito exterior. De este modo, ventajosamente el material de la muestra se puede purificar o reducir para producir el metal o semimetal (M^1), o al menos para reducir su contenido de la especie no metálica (X).

En una realización preferida, un compuesto metálico (M^1X), tal como por ejemplo una muestra de un óxido metálico, se puede disponer como cátodo en un electrolito de una sal fundida (M^2Y). Luego se aplica un potencial catódico que está preferiblemente, pero no esencialmente, por debajo del potencial de deposición de los cationes del electrolito. El oxígeno de la muestra comienza a disolverse en la masa fundida, se transporta al ánodo y se desprende como gas oxígeno. Inicialmente, la electro-desoxidación puede ser rápida y eficaz, pero la eficacia disminuye conforme la muestra se reduce y el contenido de oxígeno disminuye. En un punto predeterminado, se puede comenzar ventajosamente el procedimiento del metal reactivo y, opcionalmente, interrumpir la electro-desoxidación. El procedimiento del metal reactivo puede implicar sumergir un metal reactivo (M^3) en la masa fundida de modo que reaccione con el oxígeno (X), como se describió antes, para separar más oxígeno de la muestra (M^1X). Puede ser necesaria una conexión eléctrica entre el metal reactivo y la muestra, salvo que la masa fundida tenga una conductividad eléctrica suficiente, como se describió antes.

Se cree que los mecanismos que están detrás de la invención pueden ser de la siguiente manera. Usando como ejemplo el tratamiento de un óxido metálico, durante la electro-desoxidación el óxido metálico se puede convertir, rápida y eficazmente, en una solución sólida de oxígeno disuelto en el metal. La separación de más oxígeno del metal saturado de oxígeno mediante electro-desoxidación puede ser más lenta, ya que requiere la difusión del oxígeno en la fase metálica. Durante esta separación más lenta del oxígeno, si la electro-desoxidación continúa, el flujo de corriente puede ser alto ya que una parte importante de la corriente puede no ser iónica sino, probablemente, electrónica. Esto origina una ineficacia en la corriente y la energía. En esta etapa, cambiar a la técnica del metal reactivo puede mejorar la eficacia eliminando la parte electrónica de la conducción activada mediante el voltaje exterior aplicado durante la electro-desoxidación. Si el metal reactivo simplemente se sumerge en la masa fundida, entonces no fluye una corriente electrónica activada exteriormente. Si se usa la electrolisis para generar el metal reactivo, se usa un voltaje exterior, pero la generación electrolítica del metal reactivo puede ser ventajosamente mucho más eficaz que una electro-desoxidación continuada.

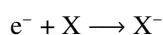
Cuando se considera la aplicación comercial de las realizaciones de la presente invención, se puede encontrar que una ventaja de usar la técnica del metal reactivo en combinación con la electro-desoxidación se encuentra en la velocidad global del tratamiento. Si la electro-desoxidación se vuelve ineficaz para las concentraciones menores de las especies no metálicas, el coste añadido por suministrar una corriente que no se usa eficazmente en la electro-desoxidación puede no ser importante, ya que el coste de la corriente puede ser bajo, pero la velocidad de reacción puede disminuir considerablemente. Por el contrario, el coste del metal reactivo puede ser alto, aunque si se desea se puede producir eficazmente mediante electrolisis, pero se espera que mediante el método de la invención se puede reducir ventajosamente el tiempo global necesario para separar del material las especies no metálicas.

Se considera que el método del metal reactivo de la invención opera de la siguiente manera. Cuando un metal, M^3 , que tiene una reactividad mayor que el M^1 pero menor o igual que el M^2 , se conecta eléctricamente a M^1X , M^3 se ioniza según la siguiente reacción:



ES 2 300 485 T3

Los electrones se desplazan a M^1X (bien a través de la sal o bien a través de una conexión exterior, como se describió antes), y se produce la siguiente reacción:



$(M^3)^+$ reacciona luego con X^- para formar M^3X , que puede precipitar. Para que las reacciones avancen puede ser necesario que X se difunda a la superficie de M^1 , y dependiendo de la temperatura este proceso puede ser lento. Para los mejores resultados, puede ser ventajoso por lo tanto llevar a cabo la reacción a una temperatura elevada adecuada.

En un aspecto adicional de la invención, el metal reactivo se puede no sumergir directamente en la masa fundida, sino que se puede obtener electrolizando la masa fundida o un componente de la masa fundida. Por ejemplo, si la masa fundida es $CaCl_2$ entonces se puede añadir CaO , disolverlo en la masa fundida, y electrolizarlo para generar Ca en el cátodo y O_2 , o gas O_2 , en el ánodo. Ventajosamente, el ánodo puede ser el mismo que el ánodo usado durante la electro-desoxidación de la solución o el compuesto sólidos (M^1X), y el cátodo un cátodo separado dispuesto para generar el metal reactivo.

Cuando se ha generado el metal reactivo, entre la solución sólida y el metal reactivo se puede hacer una conexión eléctrica con el fin de posibilitar que avance la reacción entre el metal reactivo y el oxígeno, a menos que la masa fundida tenga una conductividad eléctrica suficiente como se describió antes.

Cuando el metal reactivo es el mismo que el catión de la masa fundida, el metal reactivo puede ser capaz de disolverse en la sal. Por ejemplo, si el metal reactivo es el calcio y se añade a, o se deposita mediante electrolisis desde, una masa fundida que comprende cloruro de calcio o una mezcla de cloruro de calcio y óxido de calcio, el calcio se puede disolver en la masa fundida y formar una solución. Esta solución rica en calcio se puede usar luego para llevar a cabo el método del metal reactivo. En términos más generales, el metal reactivo se puede usar en forma de una solución del metal en la masa fundida. En este aspecto de la invención, para el procedimiento del metal reactivo puede no ser necesaria una conexión eléctrica exterior entre el metal reactivo y la solución o el compuesto sólidos.

En un aspecto adicional de la invención, con el fin de ejecutar el procedimiento del metal reactivo, la masa fundida, o un componente de la masa fundida, se puede electrolizar para depositar el metal reactivo directamente en la superficie de la solución sólida o el compuesto sólido (M^1X). Esto se puede conseguir, por ejemplo, cambiando el voltaje o la corriente aplicada a la cuba electrolítica, o añadiendo a la masa fundida una sal adicional que se puede electrolizar como se requiera. De la misma manera que para la realización en la que el metal reactivo se disuelve en la masa fundida, en esta realización para el procedimiento del metal reactivo no se necesita una conexión eléctrica exterior entre el metal reactivo y la solución o el compuesto sólidos. Sin embargo, para algunas combinaciones de materiales puede haber riesgo de contaminación del producto del procedimiento mediante el metal reactivo.

Una ventaja de generar el metal reactivo separado físicamente de la solución o compuesto sólidos, como se describió antes, puede ser la reducción de la contaminación del producto.

En todos los aspectos de la invención, varias características ventajosas son de la siguiente manera.

La materia prima para el método de la invención puede ser un compuesto metálico sólido, tal como un óxido, que ventajosamente esté fácilmente disponible.

Ventajosamente, M^1X puede ser un revestimiento superficial en un cuerpo de M^1 , o en un cuerpo de un metal diferente o de otro material.

En una realización preferida adicional, la especie no metálica o aniónica (X) es uno o más cualquiera de O , S , N , CO_3 , SO_4 , PO_4 , NO_2 o NO_3 . La especie no metálica también puede comprender C .

En principio, al usar el método de la invención también pueden tener lugar otras reacciones que implican la reducción y disolución de otros metaloides, tales como el fósforo, el arsénico, el antimonio, etc.

En todavía una realización preferida adicional, M^1 puede comprender cualquier elemento o aleación metálicos. Particularmente preferiblemente, M^1 comprende cualquiera de Ti , Si , Ge , Zr , Hf , Sm , U , Pu , Al , Mg , Nd , Mo , Cr , Nb , o cualquiera de sus aleaciones.

Pueden estar presentes un metal adicional (M^N) o una solución o compuesto sólidos (M^NX), en cuyo caso el producto del método de la invención puede ser una aleación de los elementos intermetálicos M^1 y M^N . En una realización preferida, por ejemplo el tratamiento de una mezcla de polvos, o una solución sólida, que comprende M^1 y M^N en forma de metales, soluciones o compuestos sólidos, produce una aleación de M^1 y M^N o un compuesto intermetálico.

Para obtener una sal fundida M^2Y con un punto de fusión bajo se puede usar una mezcla de sales, tal como una mezcla eutéctica.

ES 2 300 485 T3

En unas realizaciones preferidas, la invención se puede usar, bien para extraer de un metal el oxígeno disuelto, por ejemplo para separar una capa de *alpha case*, o bien se puede usar para separar de un óxido metálico el oxígeno. Si se usa una mezcla de óxidos u otros compuestos, u otra mezcla que comprende dos o más especies metálicas, el procedimiento de reducción puede originar que se forme una aleación.

5 Esta invención también se puede usar para separar de otros metales o semimetales, por ejemplo germanio, silicio, hafnio y circonio, el oxígeno disuelto u otros elementos disueltos, como se mencionó antes, por ejemplo azufre, nitrógeno y carbono. La invención también se puede usar ventajosamente para descomponer óxidos u otros compuestos de elementos tales como titanio, uranio, magnesio, aluminio, circonio, hafnio, niobio, molibdeno, plutonio y otros
10 actínidos, neodimio, samario y otras tierras raras. Cuando se reducen mezclas de óxidos o compuestos, ventajosamente se puede formar una aleación de los metales reducidos.

M^2Y puede ser cualquier sal o mezcla de sales metálicas adecuadas, por ejemplo M^2 puede ser uno o más de Ca, Ba, Li, Cs, Mg o Sr, e Y puede ser uno o más de Cl o F.

15 El procedimiento para llevar a cabo la invención puede ser, ventajosamente, más directo y barato que los procedimientos más corrientes de reducción y refinado usados actualmente.

El material para el tratamiento que usa la invención puede estar en forma de cristales o placas individuales, chapas, cables, tubos, etc. comúnmente conocidos como productos semiacabados o laminados, durante o después de la producción; o alternativamente en forma de un artefacto fabricado a partir de un producto laminado, tal como mediante forja, mecanización, soldadura, o una combinación de estos, antes, durante o después del servicio. El material también puede estar en forma de raspaduras, virutas, residuos de rectificación o algunos otros subproductos de los procedimientos de fabricación. Alternativamente, el material, tal como un óxido u otro compuesto metálico, se puede aplicar
20 a un sustrato metálico antes del tratamiento; por ejemplo, se puede aplicar TiO_2 a un acero y posteriormente reducirlo a titanio metal.

En una realización preferida, el material para el tratamiento se puede preparar en forma de polvo, nódulos, bloques o gránulos porosos. Particularmente ventajosamente, el material se puede proporcionar como un polvo y conformar en nódulos, bloques o gránulos porosos mediante técnicas de tratamiento de polvos tales como moldeo en barbotina y sinterización.

El material a tratar puede mostrar al menos alguna conductividad metálica inicial. Si no es así, entonces se debe poner en contacto con un conductor, que durante la electro-desoxidación permite la aplicación del potencial catódico y durante el tratamiento del metal reactivo puede comprender una conexión exterior al metal reactivo, M^3 , o a la masa fundida misma si la masa fundida permite una conducción eléctrica.

Realizaciones específicas y el mejor modo de la invención

40 Ahora se describen a modo de ejemplo unas realizaciones específicas de la invención, con referencia a los dibujos, en los que:

La figura 1 representa un aparato según una primera realización de la invención durante la electro-desoxidación;

45 la figura 2 representa el aparato de la figura 1 durante el procedimiento del metal reactivo;

la figura 3 representa un aparato según una segunda realización de la invención durante el procedimiento del metal reactivo;

50 la figura 4 representa un aparato según una tercera realización de la invención durante la electro-desoxidación; y

la figura 5 representa el aparato de la figura 4 durante el procedimiento del metal reactivo.

La figura 1 muestra una cuba electrolítica 2 que contiene una masa fundida 4 de cloruro de calcio. En la masa fundida se sumergen una muestra 6 de dióxido de titanio y un ánodo inerte 12. A través de un circuito exterior 14 se aplica un voltaje de aproximadamente 2,5 a 3,3 V, entre la muestra 6, que forma el cátodo, y el ánodo. El dióxido de titanio es un aislante eléctrico y se pone en contacto con un conductor inerte para permitir la electro-desoxidación. Esta se puede conseguir de varias maneras, tales como moldeando en barbotina y, opcionalmente, sinterizando el polvo de dióxido de titanio para formar una muestra sólida, pero porosa, alrededor de un núcleo conductor, o poniendo nódulos de dióxido de titanio en un cesto metálico conductor inerte. Estas técnicas se conocen por la técnica anterior, que se incluye en la patente PCT/GB99/01781.

65 Cuando se frena la electro-desoxidación, conforme disminuye el contenido de oxígeno como se describió antes, se piensa que aumenta la conducción electrónica, activada a través de la masa fundida mediante el potencial de electro-desoxidación y, por consiguiente, disminuye la eficacia del procedimiento. En un punto predeterminado, por ejemplo para una corriente predeterminada o para una velocidad predeterminada de desprendimiento de oxígeno en el ánodo, el potencial de electro-desoxidación se suprime y el aparato se conmuta a la configuración mostrada en la figura 2.

ES 2 300 485 T3

La figura 2 muestra la cuba electrolítica 2 que contiene la masa fundida 4 de cloruro de calcio. En la masa fundida se sumergen la muestra 6, que ahora es de titanio que contiene oxígeno disuelto, y una fuente de calcio 8 (un metal reactivo). Se ha encontrado que el calcio es eficaz para tratar el dióxido de titanio, pero otros metales reactivos pueden ser eficaces para tratar otros materiales. La muestra 6 se conecta mediante un circuito eléctrico exterior 10 al calcio 8. En la figura 2, el ánodo inerte 12 se ha separado de la masa fundida. Alternativamente, se le puede conservar pero no toma parte en la posterior reacción ya que no se le aplica ningún voltaje.

El calcio se ioniza según la reacción:



Los electrones liberados en esta reacción se desplazan al óxido de titanio por el circuito exterior. En la superficie del titanio, se produce la siguiente reacción:



A través de la masa fundida los iones oxígeno se difunden a la fuente de calcio, donde los iones calcio reaccionan con los iones oxígeno para formar CaO. Inicialmente, el CaO se puede disolver en la masa fundida, pero precipita si se sobrepasa su solubilidad (aproximadamente 20% en moles en cloruro de calcio).

Este procedimiento implica no aplicar exteriormente un cierto voltaje y de este modo no fluye una corriente electrónica suplementaria, sino solamente la corriente electrónica directamente relacionada con la reacción del oxígeno. Por lo tanto, la eficacia de la energía y la corriente ventajosamente puede ser más alta que si la electro-desoxidación se hubiera continuado hasta conseguir en la muestra de titanio un nivel de oxígeno comparablemente bajo.

La figura 3 representa una segunda realización. Esta es una variación de la etapa del procedimiento del metal reactivo de la primera realización, en la que no hay un circuito exterior entre la muestra y la fuente de calcio de la masa fundida de cloruro de calcio. Esta variación se puede usar en tanto que la sal fundida tenga suficiente conductividad para permitir que los electrones liberados en el ánodo se desplacen al cátodo y permitan, así, que la reacción avance.

En una tercera realización, como se representa en la figura 4, una muestra 20 de dióxido de titanio, o de titanio que contiene oxígeno disuelto, un electrodo 22 y un ánodo inerte 24 se sumergen en una masa fundida 26 de cloruro de calcio. Entre la muestra, que forma el cátodo, y el ánodo se conecta un voltaje 28 de electro-desoxidación. Como en la realización de la figura 1, este procedimiento separa de la muestra el oxígeno y desprende gas oxígeno en el ánodo.

Como en la primera realización, en un punto predeterminado se desconecta el voltaje de electro-desoxidación, como se muestra en la figura 5. Luego se añade óxido de calcio a la masa fundida, en la que se disuelve, y se aplica la técnica del metal reactivo en dos etapas. En una primera etapa, entre el electrodo 22, que forma el cátodo, y el ánodo 24 se conecta un voltaje 32. El voltaje electroliza el óxido de calcio, generando calcio sólido en el electrodo y oxígeno en el ánodo.

En una segunda etapa, se interrumpe la electrolisis del óxido de calcio y el calcio depositado se conecta electrónicamente a la muestra. El calcio se ioniza de la siguiente manera:



Los electrones se desplazan a la muestra, bien a través de la sal o bien por medio de un cable exterior 34 (mostrado en la figura 5, pero puede que este no se requiera si la sal tiene suficiente conductividad electrónica), lo que provoca que el oxígeno de la muestra se ionice:



Como en la primera y la segunda realizaciones, el oxígeno de la muestra se disuelve de este modo en la masa fundida antes de combinarse con el metal reactivo, calcio, en el electrodo 22. De este modo, la muestra se reduce y se purifica a titanio metal con un contenido de oxígeno reducido.

Durante la reacción se forma óxido de calcio, y no precipita puesto que el óxido de calcio tiene una considerable solubilidad en cloruro de calcio. Cuando todo el calcio se ha consumido, se puede regenerar repitiendo la etapa de electrolizar el óxido de calcio disuelto en el electrolito, depositar calcio en el electrodo y desprender oxígeno en el ánodo. Luego la muestra se puede tratar para separar más oxígeno.

Aunque el procedimiento del metal reactivo en esta tercera realización se ha descrito en términos de las etapas primera y segunda, estas etapas se pueden operar simultáneamente. En tanto que el calcio metal está presente y está

ES 2 300 485 T3

conectado eléctricamente a la muestra, a través de la masa fundida o de un circuito exterior, el oxígeno se puede separar de la mezcla para reaccionar con el calcio.

5 En una variación adicional, el material electrolizado para generar el metal reactivo en la primera etapa del procedimiento necesita no ser el mismo que el producto de reacción formado en la segunda etapa, aunque es ventajoso si estos son el mismo compuesto ya que entonces se pueden reciclar mediante la repetición de la primera etapa, como se describió antes.

10 En una cuarta realización, que es una variación de la tercera realización, el producto de reacción entre el metal reactivo y la especie no metálica, que se separa de la muestra, puede no ser soluble en la masa fundida. Entonces precipita fuera de la masa fundida.

15 Las realizaciones específicas han descrito la reducción y purificación del dióxido de titanio. Los mismos procedimientos son aplicables también a un intervalo muy amplio de compuestos metálicos y semimetálicos y de soluciones sólidas, como se comentó antes. Además, si como muestra se usa una mezcla de óxidos o de compuestos metálicos y semimetálicos, o una mezcla de tales materiales con otro metal, entonces como producto de los métodos de las realizaciones se puede formar una aleación o un compuesto de los metales y/o semimetales. Por ejemplo, una muestra moldeada en barbotina a partir de una mezcla de óxido de titanio y óxido de niobio en polvo, puede producir
20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para tratar un material sólido (M^1X) que comprende una solución sólida de una especie no metálica (X) en un metal o semimetal (M^1), o un compuesto que contiene la especie no metálica (X) y el metal o semimetal (M^1), que comprende las etapas de:
- 10 (A) poner una masa fundida, que comprende una sal fundida (M^2Y), en contacto con el material y con un ánodo, y aplicar al material sólido un potencial catódico de modo que una parte de la especie no metálica se separe del material; y
- 15 (B) conectar electrónicamente al material un metal o semimetal (M^3) reactivo, mientras que se pone la masa fundida (M^2Y) en contacto con el material y el metal reactivo, de modo que el metal reactivo reacciona con una parte adicional de la especie no metálica para formar un producto de reacción (M^3X) que es más estable que el compuesto formado entre la especie no metálica (X) y el metal o semimetal (M^1).
- en el que el procedimiento de la etapa (B) se comienza después de que se ha separado del material la parte de la especie no metálica.
- 20 2. Un método según la reivindicación 1, en el que el procedimiento de la etapa (A) se interrumpe después de que se ha separado del material la parte de la especie no metálica.
3. Un método según la reivindicación 1 ó 2, en el que los procedimientos de las etapas (A) y (B) operan simultáneamente durante una parte de la ejecución del método.
- 25 4. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el material (M^1X) es un conductor.
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material (M^1X) es un aislante o un mal conductor y se usa en contacto con un conductor.
- 30 6. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el método se lleva a cabo a una temperatura de 700-1.000°C.
- 35 7.- Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la sal (M^2Y) comprende como catión (M^2) Ca, Ba, Li, Cs o Sr, y/o como anión (Y) Cl o F.
8. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el metal reactivo (M^3) comprende Ca, Sr, Ba, Mg, Al o Y.
- 40 9. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el material (M^1X) es un revestimiento superficial en un cuerpo del metal o semimetal (M^1) o en un cuerpo de un metal diferente o de otro material.
10. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la especie no metálica (X) comprende O, S o N.
- 45 11. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la masa fundida comprende una mezcla de sales.
12. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el metal o semimetal (M^1) comprende Ti, Zr, Hf, Sm, U, Al, Mg, Nd, Mo, Cr o Nb, o una aleación de cualquiera de estos.
- 50 13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 ó 10 a 12, en el que el material (M^1X) está en forma de nódulo poroso o polvo.
- 55 14. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que está presente un material sólido adicional (M^NX , M^N), que es un compuesto o una solución sólida metálicos, un compuesto o una solución sólida semimetálicos, un metal o un semimetal, y el producto es una aleación o un compuesto intermetálico de los metales o semimetales.
- 60 15. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el metal reactivo se genera *in situ* en la sal fundida mediante electrolisis,
16. Un método según la reivindicación 15, en el que el metal reactivo se genera en la superficie del material sólido, por ejemplo usando un potencial catódico que sea mayor que el potencial para la deposición de cationes de la sal fundida.
- 65 17. Un método según la reivindicación 15, en el que el metal reactivo se genera a una cierta distancia del material sólido.

ES 2 300 485 T3

18. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el material se conecta electrónicamente con el metal reactivo mediante la conducción a través de la masa fundida o a través de una conexión exterior.

5 19. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que durante la etapa (B) el metal reactivo está en solución en la masa fundida.

20. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la masa fundida usada en la etapa (A) es diferente que la masa fundida usada en la etapa (B).

10 21. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el potencial catódico durante la etapa (A) es menor que el potencial para la deposición de cationes de la sal fundida.

15 22. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el metal reactivo es el mismo que la especie catiónica (M^2) de la sal fundida.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

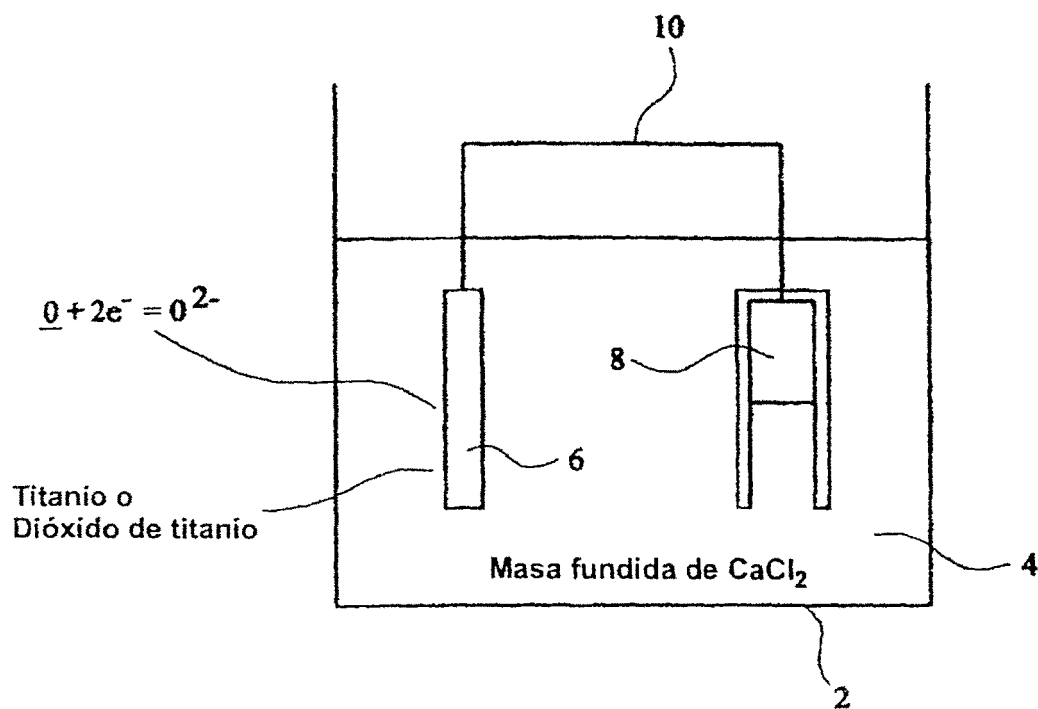


FIG. 2

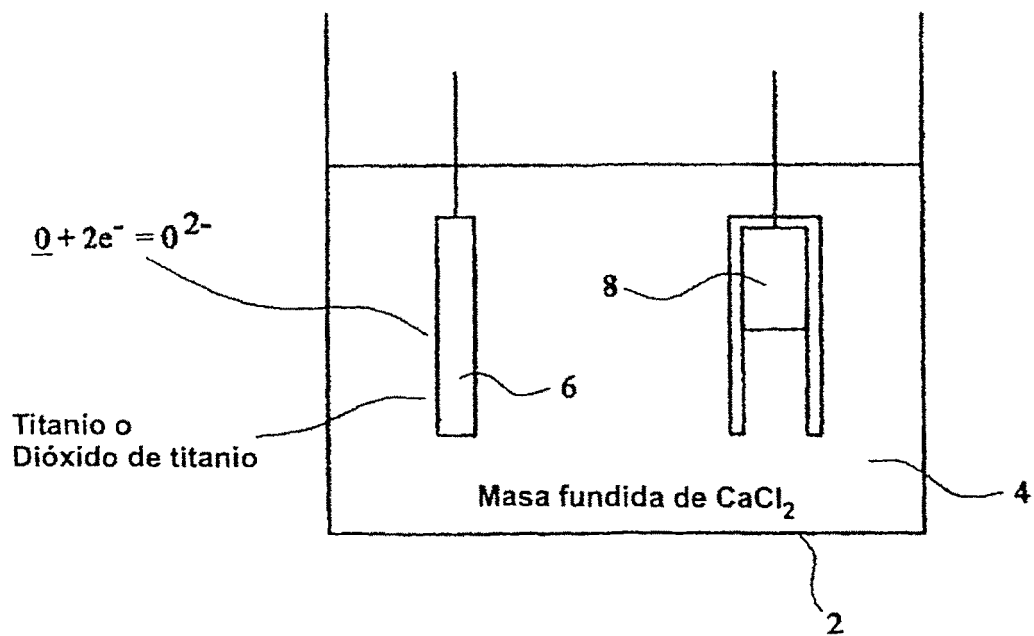


FIG. 3

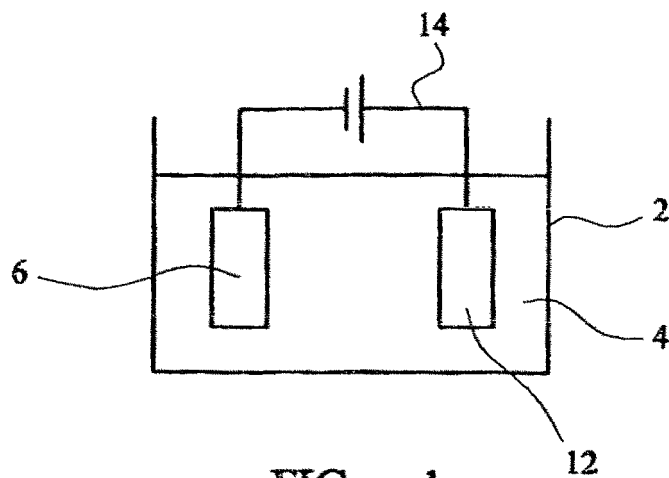


FIG. 1

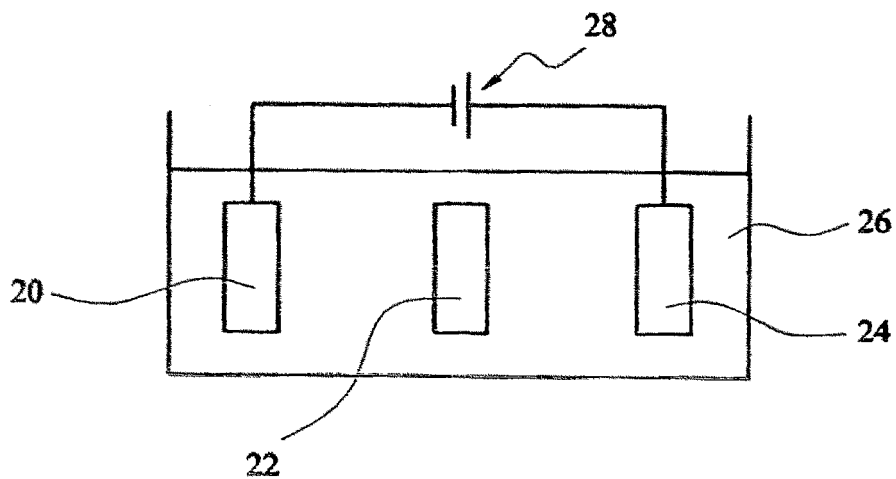


FIG. 4

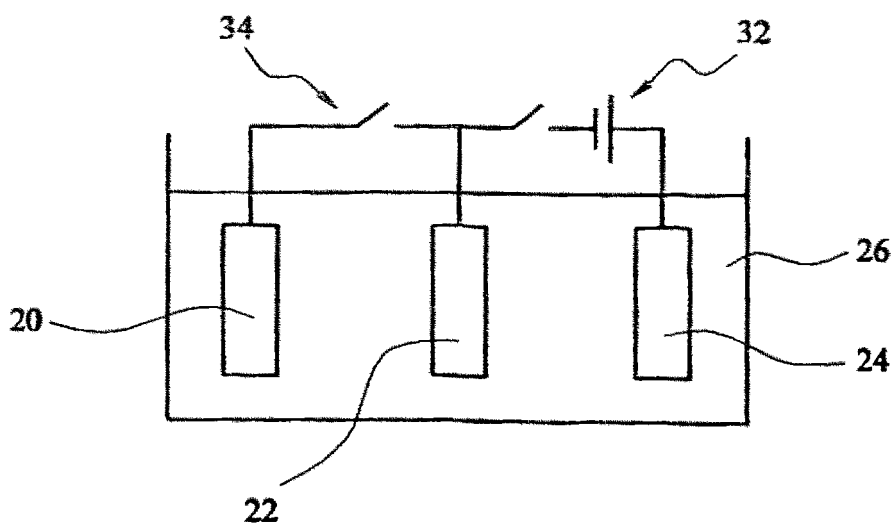


FIG. 5