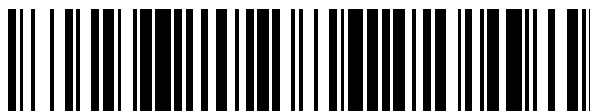


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 355**

51 Int. Cl.:

B01J 19/18	(2006.01) F27B 15/02	(2006.01)
B01J 19/20	(2006.01)	
C22B 5/04	(2006.01)	
C22B 34/10	(2006.01)	
C22B 34/12	(2006.01)	
C22C 1/02	(2006.01)	
C22C 1/04	(2006.01)	
F27B 3/04	(2006.01)	
F27B 3/22	(2006.01)	
F27B 9/12	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2009 PCT/AU2009/000501**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2009 WO09129570**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2009 E 09734253 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2296805**

54 Título: **Método y aparato para formar aleaciones basadas en titanio-aluminio**

30 Prioridad:

21.04.2008 AU 2008901946

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.03.2018

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH ORGANISATION (100.0%)
Limestone Avenue
Campbell, Australian Capital Territory 2612, AU**

72 Inventor/es:

H Aidar, Jawad

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 658 355 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

Método y aparato para formar aleaciones basadas en titanio-aluminio

Campo técnico

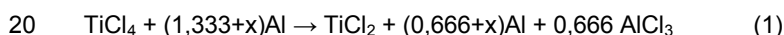
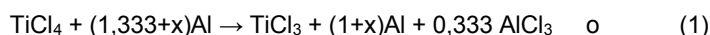
5 El reactor y método descritos en la presente memoria pueden usarse para formar aleaciones basadas en titanio-aluminio o aleaciones basadas en compuestos intermetálicos de titanio-aluminio, y en particular aleaciones de bajo aluminio basadas en titanio-aluminio o aleaciones basadas en compuestos intermetálicos de titanio-aluminio.

Antecedentes de la descripción

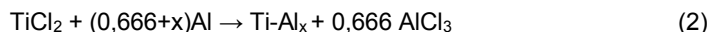
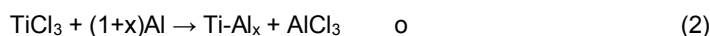
10 Las aleaciones de titanio-aluminio (Ti-Al) y aleaciones basadas en compuestos intermetálicos de titanio-aluminio (Ti-Al) son materiales muy valiosos. Sin embargo, pueden ser difíciles y caras de preparar, particularmente en forma de polvo. Este gasto de preparación limita el uso amplio de estos materiales, si bien tienen propiedades sumamente deseables para el uso en la industria aeroespacial, automovilística y otras industrias.

Se han descrito reactores y métodos para formar aleaciones basadas en titanio-aluminio. Por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO 2007/109847 describe un método por etapas para la producción de compuestos de titanio-aluminio y aleaciones de titanio y compuestos intermetálicos y aleaciones de titanio-aluminio.

15 La solicitud de patente internacional WO 2007/109847 describe la producción de aleaciones basadas en titanio-aluminio por medio de un procedimiento de reducción de dos etapas, basado en la reducción de tetracloruro de titanio con aluminio. En la etapa 1, se reduce TiCl_4 con Al en presencia de AlCl_3 para producir subcloruros de titanio según la siguiente reacción:



En la etapa 2, los productos de la reacción (1) se procesan a temperaturas entre 200°C y 1.300°C para producir un polvo de aleaciones basadas en titanio-aluminio, según el siguiente esquema de reacción (simplificado):

**25 Compendio de la descripción**

En un primer aspecto, se proporciona un reactor para formar una aleación basada en titanio-aluminio. El reactor comprende:

30 - una primera sección que comprende una entrada a través de la que puede introducirse un material precursor que comprende subcloruros de titanio y aluminio (p.ej., polvo de aluminio o copos de aluminio), siendo la primera sección calentable hasta una primera temperatura en la que pueden producirse reacciones entre los subcloruros de titanio y el aluminio, comprendiendo la primera sección además una salida de gases por la que cualquier subproducto gaseoso formado (p.ej. cloruro de aluminio gaseoso) puede ser retirado;

35 - una segunda sección que es calentable hasta una segunda temperatura en la que pueden producirse reacciones del material transferido desde la primera sección para formar la aleación basada en titanio-aluminio;

- un impulsor de gas adaptado en el uso para hacer que cualquier subproducto gaseoso formado en las reacciones en la segunda sección (p.ej. cloruros de titanio gaseosos) se mueva en una dirección hacia la primera sección (es decir, de vuelta desde la segunda sección);

40 - una sección intermedia entre la primera y segunda secciones, estando configurada la sección intermedia para mover el material a través de la sección intermedia por gravedad, siendo la sección intermedia calentable hasta una temperatura intermedia en la que al menos una porción del material transferido desde la primera sección puede acrecer y formar una masa endurecida sobre una superficie de la sección intermedia (p.ej. sobre una pared de la sección intermedia) y en la que el subproducto gaseoso formado en las reacciones en la segunda sección puede ser recibido y condensado; y

45 - un aparato de retirada para retirar el material que ha formado una masa endurecida de la superficie de la sección intermedia y transferirlo a la segunda sección.

50 Como se emplea en la presente memoria, es de entender que la expresión "aleación basada en titanio-aluminio" abarca una aleación basada en titanio-aluminio o una aleación basada en compuestos intermetálicos de titanio-aluminio.

5 Como se emplea en la presente memoria, es de entender que el término “subcloruro de titanio” se refiere a tricloruro de titanio $TiCl_3$ y/o dicloruro de titanio $TiCl_2$, u otras combinaciones de titanio y cloro, pero no a $TiCl_4$, que se denomina en la presente memoria tetracloruro de titanio. Sin embargo, en algunas secciones de la memoria descriptiva, puede usarse el término más general “cloruro de titanio”, que es de entender que se refiere a tetracloruro de titanio $TiCl_4$, tricloruro de titanio $TiCl_3$ y/o dicloruro de titanio $TiCl_2$, u otras combinaciones de titanio y cloro.

10 El presente inventor ha descubierto que en el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 2007/109847, la producción de compuestos de titanio-aluminio etc. puede ser obstaculizada por la formación de materiales sinterizados o endurecidos dentro del reactor, lo que puede impedir o prevenir el movimiento adicional del material a través del reactor (en cualquier dirección). Este endurecimiento, que se denomina también en la presente memoria acreción, se produce como resultado de la cristalización del material para formar sólidos sinterizados grandes a una cierta temperatura en el reactor. Este problema puede ser exacerbado adicionalmente por subproductos gaseosos, formados en una región del reactor de temperatura más alta, que se condensan sobre el material endurecido.

15 Aunque los reactores descritos en la solicitud de patente internacional WO 2007/109847 se han usado para producir aluminuros de titanio tales como γ -TiAl y Ti_3Al , en ciertas condiciones (p.ej. las requeridas para formar aleaciones basadas en titanio-aluminio de bajo aluminio) los reactores no pueden usarse durante periodos extensos, y por lo tanto no pueden alcanzar un funcionamiento de estado estacionario y producir materiales con una composición uniforme.

20 El inventor ha encontrado que la configuración del reactor descrito en la presente memoria puede permitir ventajosamente hacer funcionar el reactor durante periodos extensos, por lo que puede alcanzar un funcionamiento de estado estacionario y producir materiales que tienen una composición uniforme. En particular, el reactor descrito en la presente memoria puede usarse para formar aleaciones basadas en titanio-aluminio de bajo aluminio en un funcionamiento de estado estacionario.

25 Como se emplea en la presente memoria, es de entender que la expresión “aleación basada en titanio-aluminio de bajo aluminio”, o similares, significa una aleación basada en titanio-aluminio que contiene menos que aproximadamente 10-15 por ciento en peso de aluminio.

30 Como se emplean en la presente memoria, es de entender que los términos “aluminuros de titanio” y “compuestos intermetálicos de titanio-aluminio”, o similares, significan aleaciones basadas en titanio-aluminio que contienen más que aproximadamente 10-15 por ciento en peso de aluminio. Las aleaciones que contienen entre aproximadamente 10% en peso y 15% en peso de aluminio pueden ser incluidas en ambas categorías de aleaciones basadas en titanio-aluminio de bajo aluminio y aluminuros de titanio.

35 El aparato de retirada puede ser, por ejemplo, un aparato para sacudir la sección intermedia para desalojar el material que ha formado una masa endurecida de la superficie, un aparato para raspar el material que ha formado una masa endurecida de la superficie, o un aparato adaptado para soplar el material que ha formado una masa endurecida de la superficie.

40 En algunas realizaciones, la primera sección puede ser alargada, teniendo extremos respectivos próximos a la entrada y a la sección intermedia. En el uso, la primera sección se calienta de tal modo que la temperatura del material precursor es aumentada hasta la primera temperatura según pasa desde el extremo de la entrada hasta el extremo de la sección intermedia. La primera temperatura puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C.

45 En algunas realizaciones, la segunda sección puede ser alargada, teniendo extremos respectivos próximos a la sección intermedia y a una salida de sólidos. En el uso, la segunda sección se calienta de tal modo que la temperatura del material es aumentada hasta la segunda temperatura según pasa desde el extremo de la sección intermedia hasta el extremo de la salida de sólidos. La segunda temperatura puede estar, por ejemplo, por encima de 800°C.

50 En algunas realizaciones, la sección intermedia puede ser alargada. La temperatura intermedia puede estar, por ejemplo, entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 800°C en el extremo de la sección intermedia próximo a la primera sección, y entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 900°C en el extremo de la sección intermedia próximo a la segunda sección.

55 El inventor ha encontrado que, cuando se forman ciertas aleaciones basadas en titanio-aluminio, los materiales que se mueven a través del reactor pueden crecer a temperaturas entre aproximadamente 600°C y 800°C. El material acrecido puede formar una masa endurecida sobre superficies dentro del reactor, lo que puede atascar el reactor e impedir el movimiento adicional del material a través del reactor. Por consiguiente, la temperatura en la sección intermedia se selecciona para abarcar el intervalo de temperaturas en el que se encuentra que se produce la acreción del material particular. El material acrecido puede ser retirado después de la superficie de la sección intermedia usando el aparato de retirada, permitiendo de este modo que el movimiento del material continúe a través

del reactor.

- 5 En algunas realizaciones, puede ser deseable minimizar la acreción y que la sección intermedia sea adaptada en el uso de tal modo que el material sea transferido rápidamente a través de la sección intermedia (es decir, el material pase menos tiempo a temperaturas donde pueda producirse la acreción). Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera y segunda secciones pueden ser alargadas y sustancialmente horizontales en el uso, mientras que la sección intermedia es alargada y sustancialmente vertical en el uso. En tales realizaciones, el material cae rápidamente a través de la sección intermedia debido a la gravedad, y la acreción es minimizada porque se consume un tiempo mínimo en la sección intermedia a las temperaturas donde puede producirse la acreción del material.
- 10 En algunas realizaciones, el impulsor de gas comprende una fuente de un gas inerte, y está adaptado en el uso para hacer que el gas inerte pase a la segunda sección y a través del reactor en una dirección inversa al material y salga del reactor por la salida de gases. Los subproductos gaseosos producidos por las diversas reacciones pueden ser llevados así en la corriente de gas inerte a través del reactor en una dirección inversa al material, hasta que se condensen o sean retirados por la salida de gases.
- 15 El reactor comprende típicamente además un aparato móvil (p.ej. un aparato de tipo rastrillo, un aparato de tipo tornillo o barrena o un aparato de tipo cinta transportadora) capaz de funcionar para hacer que el material sea movido dentro de la primera sección, transferido desde la primera sección hasta la segunda sección, y movido dentro de la segunda sección hacia la salida de sólidos y un recipiente de recogida.
- 20 En algunas realizaciones, el reactor puede comprender además una sección de reacción primaria, en la que puede hacerse que se produzcan reacciones entre el tetracloruro de titanio y el aluminio para formar al menos parte del material precursor. La sección de reacción primaria está unida a la primera sección por medio de la entrada, para que los productos de reacción de la sección de reacción primaria (junto con cualesquiera otros materiales requeridos para formar la aleación basada en titanio-aluminio) puedan ser añadidos fácilmente a la primera sección.
- 25 En algunas realizaciones, la cantidad de aluminio en la aleación basada en titanio-aluminio está entre 0,1% y 50% en peso.
- Ventajosamente, el reactor del primer aspecto puede usarse para formar una aleación basada en titanio-aluminio de bajo aluminio (es decir, una aleación basada en titanio-aluminio que contiene menos que 10-15% (en peso) de aluminio). La formación directa de aleaciones basadas en titanio-aluminio de bajo aluminio partiendo de cloruros de titanio y aluminio usando procedimientos existentes no siempre es posible.
- 30 En algunas realizaciones, la aleación basada en titanio-aluminio puede comprender titanio, aluminio y uno o más elementos adicionales. El uno o más elementos adicionales pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en cromo, vanadio, niobio, molibdeno, circonio, silicio, boro, tántalo, carbono, estaño, hafnio, ytrio, hierro, cobre, níquel, oxígeno, nitrógeno, litio, bismuto, manganeso y lantano.
- 35 Por ejemplo, la aleación basada en titanio-aluminio puede estar basada en uno cualquiera de los sistemas de una aleación Ti-Al-V, una aleación Ti-Al-Nb-C, una aleación Ti-Al-Nb-Cr o una aleación Ti-Al-X_n (es decir, la aleación incluye n elementos X adicionales), en donde n es menos que 20 y X es un elemento seleccionado del grupo que consiste en cromo, vanadio, niobio, molibdeno, circonio, silicio, boro, tántalo, carbono, estaño, hafnio, ytrio, hierro, cobre, níquel, oxígeno, nitrógeno, litio, bismuto, manganeso y lantano.
- 40 En un segundo aspecto, se proporciona un método para formar una aleación basada en titanio-aluminio. El método comprende las etapas de:
- calentar un material precursor que comprende subcloruros de titanio y aluminio hasta una primera temperatura en la que se producen reacciones entre los subcloruros de titanio y el aluminio (p.ej. polvo de aluminio o copos de aluminio), y retirar cualquier subproducto gaseoso formado;
 - 45 - mover el material resultante hacia una zona intermedia en la que el material es calentado hasta una temperatura en la que al menos una porción del material puede acrecer y formar una masa endurecida sobre una superficie (p.ej. una pared) situada en la zona intermedia, y en donde la zona ha sido configurada para mover el material por gravedad;
 - mover el material que no ha formado una masa endurecida fuera de la zona intermedia y calentar el material que no ha formado una masa endurecida hasta una segunda temperatura en la que se producen reacciones para formar la aleación basada en titanio-aluminio, mientras que se transfiere cualquier subproducto gaseoso formado a la zona intermedia, donde puede condensarse y mezclarse con cualquier masa endurecida sobre la superficie; y
 - 50 - retirar periódicamente el material que ha formado una masa endurecida de la superficie en la zona intermedia y calentarlo con el material que no ha formado una masa endurecida hasta la segunda
 - 55 temperatura.

En algunas realizaciones, el material que ha formado una masa endurecida se retira de la superficie en la zona intermedia raspando la superficie.

En algunas realizaciones, el subproducto gaseoso formado con la aleación basada en titanio-aluminio se transfiere a la zona intermedia impulsando un gas inerte en una dirección inversa al movimiento del material.

5 El material es movido rápidamente a través de la zona intermedia por gravedad para minimizar la acreción.

En algunas realizaciones, al menos parte del material precursor se forma en una reacción entre tetracloruro de titanio y aluminio que se hace que se produzca antes de la etapa de calentamiento del material precursor.

Las aleaciones basadas en titanio-aluminio formadas en el método del segundo aspecto pueden ser cualquiera de las aleaciones basadas en titanio-aluminio descritas anteriormente con referencia al primer aspecto.

10 En algunas realizaciones del método del segundo aspecto, la aleación basada en titanio-aluminio se forma usando el reactor del primer aspecto.

En un tercer aspecto, se proporciona una aleación basada en titanio-aluminio formada usando el reactor del primer aspecto o el método del segundo aspecto.

15 Como apreciarán los expertos en la técnica, el reactor y método descritos anteriormente pueden encontrar una aplicación más amplia que para el uso en la formación de aleaciones basadas en titanio-aluminio. Por consiguiente, en un aspecto adicional, se proporciona un reactor que comprende:

- una primera sección en la que el material es calentable hasta una primera temperatura;
- una segunda sección en la que el material es calentable hasta una segunda temperatura; y
- una sección intermedia entre la primera y segunda secciones,

20 por lo que, en el uso, el material se hace pasar desde la primera sección hasta la segunda sección, y el material dentro de la sección intermedia está a una temperatura en la que se forman subproductos, siendo los subproductos retirables de la sección intermedia.

En un aspecto adicional, se proporciona un reactor para formar una aleación de titanio, comprendiendo el reactor:

25

- una primera sección que comprende una entrada a través de la que puede introducirse el material precursor, siendo el material precursor calentable en la primera sección hasta una primera temperatura;
- una segunda sección en la que el material es calentable hasta una segunda temperatura; y
- una sección intermedia entre la primera y segunda secciones,

por lo que el material dentro de la sección intermedia puede ser calentado hasta una temperatura en la que pueden formarse subproductos y retirarse de la sección intermedia.

30 En aún otro aspecto adicional, se proporciona un método para formar una aleación de titanio, que comprende las etapas de:

35

- calentar un material precursor hasta una primera temperatura en la que pueden empezar a formarse subproductos indeseables;
- mover el material hacia una zona en la que el material es calentado adicionalmente hasta una temperatura para formar los subproductos indeseables;
- mover el material fuera de la zona; y
- calentar adicionalmente el material resultante hasta una segunda temperatura, en la que se forma la aleación de titanio.

Breve descripción de los dibujos

40 Se describirán ahora las formas preferidas del reactor y método expuestos en el Compendio, a modo de ejemplo solamente, con referencia a los siguientes dibujos, en los que:

La Figura 1 muestra un gráfico que ilustra la concentración de Ti (% en peso) de diversas aleaciones de Ti-Al en función de la relación $[Al]/[TiCl_4]$ en el material de partida cuando se llevó a cabo el método descrito en la solicitud de patente internacional WO 2007/109847 en modo discontinuo;

45

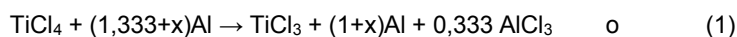
La Figura 2 muestra un diagrama esquemático de un reactor de acuerdo con una realización del reactor del primer aspecto expuesto en el Compendio;

La Figura 3 muestra espectros de XRD para aleaciones basadas en titanio-aluminio recogidas a) al inicio de un experimento realizado con una realización del reactor del primer aspecto expuesto en el Compendio, b) 15 minutos después de iniciarse el experimento, c) 30 minutos después de iniciarse el experimento, y d) 45 minutos después de iniciarse el experimento (en el que los materiales de partida incluyeron 434 ml de TiCl_4 , 20 g de VCl_3 y 137 g de polvo de Al fino); y

La Figura 4 muestra espectros de XRD para la aleación Ti-Al-V (Ti-7% en peso Al-3% en peso V) producida usando una realización del reactor del primer aspecto expuesto en el Compendio y tomada del reactor en tiempos independientes.

Descripción detallada

Como se describió anteriormente, pueden producirse aleaciones basadas en titanio-aluminio por medio de un procedimiento de reducción de dos etapas, basado en la reducción de tetracloruro de titanio con aluminio. En una etapa de reacción primaria (p.ej. la etapa 1 descrita en la solicitud de patente internacional WO 2007/109847), se reduce TiCl_4 con aluminio (opcionalmente en presencia de AlCl_3) para producir subcloruros de titanio según la siguiente reacción:

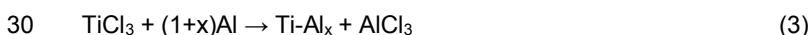


Esta reacción puede llevarse a cabo a temperaturas por debajo de 200°C a 101,32 kPa (1 atm). La reacción se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas por debajo de 150°C , y más preferiblemente a temperaturas por debajo del punto de ebullición del TiCl_4 (136°C).

En la etapa 2, el material precursor en la forma de los productos de reacción (1), con la adición de aluminio adicional (p.ej. polvo de aluminio o copos de aluminio) si se requiere, se procesan a temperaturas entre 200°C y 1.300°C (preferiblemente entre 200°C y 1.000°C), conduciendo directamente a la producción de aleaciones basadas en titanio-aluminio, según el siguiente esquema de reacción (simplificado):



La termodinámica y cinética de las reacciones entre TiCl_2 y Al es similar a las reacciones entre TiCl_3 y Al. En lo sucesivo, por simplicidad, se usará una forma simplificada de la reacción (2):



El reactor del primer aspecto y el método del segundo aspecto expuestos en el Compendio se refieren a la etapa 2 de este procedimiento. En realizaciones en las que el reactor comprende además una sección de reacción primaria, las reacciones de la etapa 1 (es decir, reacciones entre tetracloruro de titanio y aluminio para formar al menos parte del material precursor) pueden realizarse en la sección de reacción primaria. De manera similar, pueden hacerse producir estas reacciones antes de la etapa de calentamiento del material precursor en algunas realizaciones del método del segundo aspecto expuesto en el Compendio.

El contenido de aluminio de la aleación basada en titanio-aluminio resultante puede determinarse por la cantidad de aluminio en los materiales de partida. La Figura 1 presenta resultados que muestran el contenido de Ti en la aleación resultante (producida en modo discontinuo usando el método descrito en la solicitud de patente internacional WO 2007/109847) en función de la relación molar de $[\text{Al}]/[\text{TiCl}_4]$ en los materiales de partida de la reacción 1. El Al usado estaba en la forma de un polvo con partículas menores que $15 \mu\text{m}$. La Figura 1 muestra que el contenido de aluminio en la aleación resultante (el contenido de Al es igual a 100 - el contenido de Ti) puede variarse desde un pequeño porcentaje, tal como para aleaciones basadas en Ti-Al de bajo aluminio, hasta aluminuros de titanio tales como $\gamma\text{-TiAl}$. Los resultados mostrados en la Figura 1 incluyen también la composición de fases de las aleaciones de Ti-Al producidas, y esta composición está en concordancia con el diagrama de fases binario publicado para el sistema Ti-Al.

Pueden obtenerse aleaciones basadas en titanio-aluminio con un contenido de Al menor que 10 a 15% en peso sólo si el contenido de Al en los materiales de partida está por debajo de las condiciones estequiométricas normales requeridas para la reacción 2. Para aleaciones con menos que 6% en peso de Al, la relación $[\text{Al}]/[\text{TiCl}_4]$ en los materiales de partida está por debajo de 60%. Si los materiales de partida de la reacción 1 se procesaran sin ningún reciclado, entonces puede reaccionar un máximo de 60% del TiCl_4 disponible, y el 40% restante permanecería en una forma de cloruro de titanio. Como resultado, el rendimiento de paso único correspondiente sería entonces alrededor de 50%. El 50% restante necesitaría ser recogido y reciclado. Aquí, el rendimiento de paso único se define como la relación de la cantidad de titanio en la aleación producida a la cantidad de titanio en el TiCl_4 de partida.

Como puede verse a partir de los resultados en la Figura 1, la composición de la aleación basada en titanio-aluminio resultante puede determinarse ajustando la cantidad de Al en los materiales de partida, lo que se ilustra en la Figura 1 mediante la relación molar de aluminio a tetracloruro de titanio $[Al]/[TiCl_4]$.

5 Para la producción de aluminuros de titanio, la presencia de una cantidad grande de aluminio ayuda a maximizar las reacciones entre cloruros de titanio y aluminio, y como resultado el rendimiento puede ser muy alto, acercándose a 100%. Por ejemplo, para la producción de γ -TiAl, donde la reacción es $TiCl_4 + 2,333 Al \rightarrow TiAl + 1,333 AlCl_3$, hay pérdidas mínimas, y los materiales de partida deben tener una relación molar $[Al]/[TiCl_4]$ muy cercana a la relación estequiométrica de 2,333.

10 Para producir aleaciones de titanio-aluminio con un contenido de Al menor que 10% en peso, la relación molar $[Al]/[TiCl_4]$ usada en la reacción 1 debe ser más baja que los requisitos estequiométricos de la reacción 2, y los productos de la reacción 1 (es decir, el material precursor en la primera sección) deben contener cloruros de titanio en exceso. Según progresan los materiales hacia la zona de alta temperatura de un reactor (p.ej. el reactor descrito en la solicitud de patente internacional WO 2007/109847), los subcloruros de titanio en exceso se subliman y son sopladados (típicamente siendo llevados con una corriente de gas inerte) hacia las secciones de baja temperatura del reactor, donde se recondensan y se mezclan con una corriente fresca de materiales precursores que se mueven a través del reactor. Como resultado de este reciclado de subcloruros de titanio, la relación $[Al]/[TiCl_x]$ para el material que entra en la zona de alta temperatura disminuye. Los resultados en la Figura 1 sugieren que esta disminución en $[Al]/[TiCl_x]$ debe dar como resultado una concentración más baja de aluminio en la aleación basada en titanio-aluminio resultante.

20 Aunque se esperaría que el reciclado de subcloruros de titanio fuera inherente en el reactor, el inventor ha encontrado que, en algunas condiciones de funcionamiento (y particularmente aquellas donde es deseable formar aleaciones de titanio-aluminio de bajo aluminio), el reciclado puede ser obstaculizado por la sinterización/endurecimiento de materiales dentro del reactor según progresan los materiales en el reactor hacia los requisitos para aleaciones de bajo Al. El inventor ha encontrado que, en algunas condiciones de funcionamiento, los materiales que se mueven a través del reactor pueden endurecerse a temperaturas entre 600°C y 800°C, lo que puede atascar el reactor e impedir el movimiento adicional del polvo a través del tubo del reactor. Este endurecimiento, denominado en lo sucesivo acreción, se produce como resultado de que los materiales en el intervalo de temperaturas de 600°C a 800°C cristalizan para formar sólidos sinterizados grandes.

30 Los materiales endurecidos en la zona de acreción consisten en una mezcla de partículas de subcloruros de titanio, Al, Ti y $TiAl_x$. La mezcla es pirofórica, y es difícil y peligrosa de manejar.

35 El inventor ha encontrado también que los subcloruros de titanio evaporados desde el material en la zona de alta temperatura también pueden contribuir a la acumulación del material, porque el vapor que emana de la zona caliente a temperaturas más altas que 800°C se recondensa en la zona de temperatura más baja a temperaturas menores que 800°C. Los materiales recondensados pueden formar un revestimiento espeso sobre la pared del reactor o el material acrecido, lo que puede impedir o prevenir adicionalmente el movimiento del material dentro del reactor.

Si los materiales endurecidos impiden que el aparato usado para mover los materiales dentro del tubo del reactor se mueva, el polvo de aleación procesado situado en la zona de alta temperatura del reactor puede permanecer a temperaturas más altas durante periodos de tiempo excesivos, conduciendo a la formación de esponjas de metal sinterizado grandes, lo que agrava adicionalmente los problemas de atascamiento.

40 El reactor y métodos expuestos en el Compendio se han desarrollado para vencer los problemas de endurecimiento/sinterización descritos anteriormente, y permiten la producción de aleaciones de titanio con un contenido de Al bajo en un modo continuo. Como se describió anteriormente, el reactor para formar una aleación basada en titanio-aluminio comprende primera, intermedia y segunda secciones, así como un impulsor de gas y un aparato de retirada. Cada uno de estos componentes se describirán ahora en más detalle.

45 La primera sección comprende una entrada, a través de la que puede introducirse el material precursor que comprende subcloruros de titanio y aluminio (p.ej. polvo de aluminio o copos de aluminio). El material precursor puede añadirse directamente a la primera sección por la entrada o, en realizaciones en las que el reactor comprende además una sección de reacción primaria, las reacciones de la etapa 1 (es decir, reacciones entre tetracloruro de titanio y aluminio que forman al menos parte del material precursor) descritas anteriormente pueden realizarse en la sección de reacción primaria y pasar a la primera sección por la entrada (junto con cualquier otro material necesario para formar la aleación deseada).

50 El aluminio puede estar en la forma de un polvo que tiene un tamaño de grano superior aproximado menor que aproximadamente 50 micrómetros. Alternativamente, el aluminio puede estar en la forma de copos que tienen un espesor en una dimensión menor que aproximadamente 50 micrómetros. Alternativamente, puede molerse aluminio de tamaño de partícula grande antes de ser añadido a la primera sección, como se describirá en más detalle más adelante.

También es posible incluir una o más fuente(s) de elemento(s) adicional(es) en el material precursor mezclando la(s) fuente(s) del (de los) elemento(s) adicional(es) con los subcloruros de titanio y aluminio a fin de obtener aleaciones

- 5 basadas en titanio-aluminio que tengan una composición deseada. Sin embargo, en algunas realizaciones, la(s) fuente(s) del (de los) elemento(s) adicional(es) pueden introducirse en diferentes etapas del procesamiento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la(s) fuente(s) del (de los) elemento(s) adicional(es) puede(n) molerse con el aluminio de partida, como se describirá en más detalle más adelante. En otras realizaciones, la(s) fuente(s) del (de los) elemento(s) adicional(es) se introduce(n) en la sección de reacción primaria (es decir, cuando se hace reaccionar $TiCl_4$ con aluminio). En algunas realizaciones, la(s) fuente(s) del (de los) elemento(s) adicional(es) puede(n) añadirse al material en la sección intermedia o en la segunda sección.
- 10 En realizaciones donde se desee formar aleaciones basadas en titanio-aluminio que contengan vanadio, por ejemplo, pueden añadirse a los materiales precursores cloruro de vanadio (VCl_4) y/o subcloruros de vanadio, tales como triclورو de vanadio (VCl_3) y/o dicloruro de vanadio (VCl_2), y la aleación basada en titanio-aluminio resultante incluiría vanadio. Por ejemplo, puede prepararse la aleación Ti-6Al-4V (es decir, un titanio con 6% en peso de aluminio y 4% en peso de vanadio, que, debido a su composición, tiene propiedades metálicas mejoradas, tales como mejor resistencia a la fluencia, resistencia a la fatiga, y la capacidad de resistir temperaturas de operación más altas).
- 15 La fuente del elemento adicional puede ser, por ejemplo, un haluro metálico, un subhaluro metálico, un elemento puro u otro compuesto que incluya el elemento (preferiblemente haluros metálicos y más preferiblemente cloruros metálicos). La fuente también puede incluir una fuente de otros precursores que contengan un aditivo de aleaciones requerido, dependiendo del producto final requerido. La fuente del elemento adicional puede estar en forma sólida, líquida o gaseosa. Cuando la fuente del elemento adicional son compuestos químicos basados en haluros que
- 20 tienen propiedades similares a los subcloruros de titanio, el procedimiento de reciclado descrito en la presente memoria para los subcloruros de titanio dentro de las secciones segunda e intermedia también puede producirse para los elementos adicionales. Por ejemplo, para la producción de Ti-6Al-4V, donde el triclورو de vanadio es la fuente de vanadio, el VCl_3 y el VCl_2 pueden comportarse de una manera similar al $TiCl_3$ y el $TiCl_2$, y el reciclado que se produce dentro del reactor puede incluir tanto subcloruros de titanio como también subcloruros de vanadio.
- 25 Como se apuntó anteriormente, la(s) fuente(s) del (de los) elemento(s) adicional(es) puede(n) mezclarse con el precursor de tetracloruro de titanio y Al de partida durante la molienda del polvo de Al. La molienda del polvo de Al puede llevarse a cabo moliendo en seco polvo de Al seco con tensioactivo de $AlCl_3$ (y, opcionalmente, la(s) otra(s) fuente(s) del (de los) elemento(s)). El $AlCl_3$ se usa como catalizador, y por tanto su uso como tensioactivo es muy útil, ya que permite la producción de un polvo fino tanto de Al como de $AlCl_3$.
- 30 Alternativamente, el polvo de Al puede molerse en $TiCl_4$ líquido a temperatura ambiente. Esto puede reducir los riesgos asociados con la producción de polvo de Al no revestido durante la fase de molienda. Además, moler en $TiCl_4$ permite reacciones entre el $TiCl_4$ y el Al que conducen a la formación de subcloruros de titanio, reduciendo, por tanto, los requisitos de procesamiento para la producción de subcloruros de titanio en la reacción 1 discutida anteriormente.
- 35 En el uso, la primera sección se calienta hasta una primera temperatura en la que pueden producirse reacciones entre los subcloruros de titanio y el aluminio. La reacción deja un polvo de compuestos químicos de Ti en la zona de reacción que contiene un cierto porcentaje de aluminio, según se requiera para el producto final. La primera temperatura dependerá de la naturaleza de los materiales en la primera sección y la aleación de titanio-aluminio deseada, pero estará típicamente en el intervalo de entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 800°C,
- 40 preferiblemente entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 700°C, más preferiblemente entre aproximadamente 450°C y aproximadamente 600°C.
- La primera sección tiene también una salida de gases por la que cualquier subproducto gaseoso formado calentando el material precursor en la primera sección (p.ej. cloruro de aluminio gaseoso) puede ser retirado. La salida de gases también retirará el gas inerte que pueda ser impulsado a través del reactor, como se describe más adelante.
- 45 En algunas realizaciones, el reactor puede incluir múltiples entradas de gases adaptadas para impedir que los subproductos gaseosos dentro del reactor alcancen y dañen partes sellantes situadas en diversas juntas en el reactor.
- El cloruro de aluminio retirado de la primera sección puede ser reciclado, si se desea, para una reutilización posterior (p.ej. por condensación en una cámara después de la retirada de la primera sección).
- 50 En algunas realizaciones, la primera sección es alargada y tiene extremos respectivos próximos a la entrada y a la sección intermedia. En el uso, la primera sección se calienta de tal modo que la temperatura del material precursor es aumentada hasta la primera temperatura según pasa desde el extremo de la entrada hasta el extremo de la sección intermedia.
- 55 El reactor comprende típicamente además un aparato móvil capaz de funcionar para hacer que el material se mueva dentro de la primera sección, sea transferido desde la primera sección hasta la segunda sección (es decir, por medio de la sección intermedia), y se mueva dentro de la segunda sección hasta un recipiente de recogida. El aparato móvil permite típicamente un flujo generalmente continuo de materiales a través del reactor. El aparato móvil puede ser cualquier aparato adecuado para mover el material a través de la primera, intermedia y segunda secciones, a

condición de que sea capaz de resistir las altas temperaturas de operación. Por ejemplo, el aparato móvil puede ser un aparato de tipo rastrillo (descrito en más detalle más adelante), un aparato de tipo tornillo (o barrena) o un aparato de tipo cinta transportadora.

5 Dependiendo de la disposición de la primera, intermedia y segunda secciones, el reactor puede requerir dos o más aparatos móviles para transferir el material desde la entrada hasta una salida. Por ejemplo, el reactor puede comprender un aparato de tipo rastrillo en la primera sección para mover el material desde la entrada de los materiales precursores hasta la salida de la primera sección en la intersección con la sección intermedia, y un segundo rastrillo en la segunda sección para mover el material desde la entrada de la segunda sección en la intersección con la sección intermedia hacia una salida en la segunda sección, desde la que puede recogerse la aleación de titanio-aluminio. En algunas realizaciones, puede requerirse un tercer rastrillo para mover el material a través de la sección intermedia.

10 En el uso, la segunda sección se calienta hasta una segunda temperatura en la que el material transferido desde la primera sección (por medio de la sección intermedia) puede reaccionar para formar la aleación basada en titanio-aluminio. La segunda temperatura variará dependiendo de la naturaleza de los materiales en la segunda sección y de la aleación de titanio-aluminio deseada, pero estará típicamente por encima de 800°C, preferiblemente por encima de 900°C, más preferiblemente por encima de 950°C.

15 Las reacciones en la segunda sección se basan principalmente en reacciones sólido-sólido entre subcloruros de titanio y compuestos de Al. Sin embargo, a una temperatura por encima de 600°C, donde los subcloruros de titanio pueden descomponerse y sublimar dando como resultado la presencia de especies gaseosas de $TiCl_4(g)$, $TiCl_3(g)$ y $TiCl_2(g)$, pueden producirse reacciones gas-sólido entre estas especies y compuestos basados en Al en los materiales sólidos. Para la producción de aleaciones con un alto contenido de aluminio, tales como aluminuros de titanio, unas temperaturas máximas en la segunda sección de alrededor de 800°C pueden ser suficientes para completar las reacciones entre los cloruros de titanio y el aluminio. Sin embargo, esto puede dar como resultado un polvo de aleación producido muy fino y/o un alto nivel de cloro residual en el polvo de aleación. Las reacciones en la segunda sección, por lo tanto, se llevan a cabo habitualmente mejor a temperaturas más altas, para producir productos más consistentes. Aparte de cualquier otra cosa, las reacciones son algo lentas cuando se llevan a cabo a 600°C.

20 El reactor tiene también un impulsor de gas para impulsar cualquier subproducto gaseoso formado (p.ej. cloruro de titanio gaseoso) en las reacciones en la segunda sección en una dirección hacia fuera de la segunda sección (es decir, en la dirección de las secciones primera e intermedia). Según es más fría la temperatura en la sección intermedia, cualquier cloruro de titanio gaseoso atrapado en la corriente gaseosa tenderá a condensarse en esa sección, como se describirá en más detalle más adelante.

25 Como los materiales en el reactor son a menudo pirofóricos y peligrosos de manejar, el impulsor de gas comprenderá típicamente una fuente de un gas inerte (p.ej. helio o argón) y estará adaptado para hacer que el gas inerte pase al reactor por la segunda sección (p.ej. por una entrada de gases situada en una porción de la segunda sección más alejada de la sección intermedia) y a través del reactor en una dirección inversa al material, hasta que finalmente sale del reactor por la salida de gases. Este flujo de gases inverso puede aumentar también la conducción térmica dentro de esa zona de reacción.

30 Típicamente, el impulsor de gas estará en la forma de un soplador que sopla el gas inerte a través del reactor. Sin embargo, se apreciará que podría utilizarse cualquier mecanismo para hacer que el gas sea impulsado fuera de la segunda sección (p.ej., presión moderada, succión o convección).

35 En algunas realizaciones, la segunda sección es alargada y tiene extremos respectivos próximos a la sección intermedia y a una salida de sólidos. En el uso, la segunda sección se calienta de tal modo que la temperatura del material es aumentada hasta la segunda temperatura según pasa desde el extremo de la sección intermedia hasta el extremo de la salida de sólidos. La aleación de titanio-aluminio producida en el reactor puede recogerse de la salida de sólidos en un recipiente de recogida y dejarse enfriar.

40 La sección intermedia está situada entre la primera y segunda secciones. En el uso, la sección intermedia se calienta hasta una temperatura intermedia, en la que el material transferido desde la primera sección puede acrecer y formar una masa endurecida sobre una superficie (p.ej., una pared) de la sección intermedia, y en la que cualquier subproducto gaseoso formado en las reacciones en la segunda sección puede ser recibido y condensado.

45 La sección intermedia es típicamente alargada, y la temperatura intermedia está entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 800°C (preferiblemente entre aproximadamente 500°C y aproximadamente 700°C, más preferiblemente aproximadamente 600°C) en el extremo de la sección intermedia próximo a la primera sección, y entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 900°C (preferiblemente entre aproximadamente 500°C y aproximadamente 800°C) en el extremo de la sección intermedia próximo a la segunda sección.

50 En algunas realizaciones, es deseable que el material en el reactor pase rápidamente a través de la sección intermedia, a fin de minimizar el tiempo en que el material pasa a una temperatura donde pueda acrecer. El material puede hacerse pasar rápidamente a través de la sección intermedia mediante cualquier mecanismo (p.ej. un aparato

móvil relativamente rápido), pero en realizaciones preferidas, la primera y segunda secciones son alargadas y sustancialmente horizontales en el uso, y la sección intermedia es alargada y sustancialmente vertical en el uso. El material es por tanto transferido rápidamente por gravedad desde la primera sección hasta la segunda sección por medio de la sección intermedia.

5 Finalmente, el reactor del primer aspecto tiene un aparato de retirada para retirar el material que ha formado una masa endurecida de la superficie (p.ej. pared) de la sección intermedia. El aparato de retirada puede ser cualquier aparato capaz de funcionar para retirar la masa endurecida de la superficie. Por ejemplo, el aparato de retirada puede ser un aparato para sacudir la sección intermedia para desalojar el material que ha formado una masa endurecida de la pared (p.ej. un vibrador ultrasónico), un aparato para raspar el material que ha formado una masa endurecida de la pared (p.ej. un raspador o cuchilla móvil o rotatoria), o un aparato adaptado para soplar el material que ha formado una masa endurecida de la pared. El aparato de retirada también puede comprender una combinación de cualquiera de estos aparatos. El aparato de retirada puede ser manejado manualmente por un usuario, o automáticamente usando un ordenador.

10 En algunas realizaciones, el aparato de retirada puede comprender también un aparato adaptado para inactivar los subcloruros de titanio gaseosos que entran en la sección intermedia desde la segunda sección, e impedir que el vapor se deposite sobre la pared del reactor.

Típicamente, el material que ha formado una masa endurecida retirado de la superficie en la sección intermedia es transferido a la segunda sección. La masa endurecida retirada de la superficie en la sección intermedia comprende el material acrecido y el subproducto gaseoso condensado formado en las reacciones en la segunda sección (p.ej. subcloruros de titanio). Después estos materiales pueden reaccionar adicionalmente entre sí para formar la aleación de titanio-aluminio que tiene la composición deseada.

20 Como apreciarán los expertos en la técnica, retirando periódicamente la masa endurecida de la pared de la zona intermedia, el material no puede acumularse hasta un punto donde el reactor se bloquee, y por lo tanto puede conseguirse un funcionamiento continuo del reactor. Además, como los cloruros de titanio son reciclados eficazmente hacia el material que entra en la segunda sección como se describió anteriormente, el reactor puede usarse para la producción continua de aleaciones de titanio-aluminio de bajo aluminio en un procedimiento sustancialmente continuo.

25 Está dentro de la experiencia de un experto en la técnica determinar con qué frecuencia necesita la masa endurecida ser retirada de la superficie de la sección intermedia. Esto dependerá de la naturaleza de los materiales en el reactor, la composición de la aleación resultante y las temperaturas de operación.

30 El tiempo de residencia del material en las secciones respectivas del reactor puede determinarse mediante factores conocidos por los expertos en la técnica, tales como la composición y las propiedades de los productos finales requeridos. Por ejemplo, para aluminuros de titanio con un contenido de Al relativamente alto, sólo se requiere un tiempo de residencia corto en la segunda temperatura (p.ej. 1.000°C). Sin embargo, para productos en polvo de contenido de Al bajo, tal como Ti-6Al, hay un exceso de subcloruros de titanio que necesitan ser retirados del polvo antes de proceder hacia la salida de sólidos. Como resultado, se requiere más calor, y el material necesita permanecer más tiempo a 1.000°C para minimizar el contenido de cloro en la aleación resultante.

35 La cantidad de aluminio en la aleación basada en titanio-aluminio que puede producirse usando el reactor del primer aspecto expuesto en el Compendio, o el método del segundo aspecto expuesto en el Compendio, pueden estar, por ejemplo, entre 0,1% y 50% en peso de la aleación o compuesto. Como apreciarán los expertos en la técnica, tales aleaciones basadas en titanio-aluminio pueden ser aleaciones de titanio-aluminio de bajo aluminio (es decir, menos que 10-15% en peso). En algunas realizaciones, la aleación puede comprender entre 0,1 y 15% en peso de Al, entre 0,1 y 10% en peso de Al, entre 0,1 y 9% en peso de Al, entre 0,5 y 9% en peso de Al, o entre 1 y 8% en peso de Al. En algunas realizaciones, la aleación puede comprender 0,5% en peso, 1% en peso, 2% en peso, 3% en peso, 4% en peso, 5% en peso, 6% en peso, 7% en peso, 8% en peso o 10% en peso de Al.

40 Las aleaciones basadas en titanio-aluminio que pueden producirse usando el reactor el primer aspecto expuesto en el Compendio o el método del segundo aspecto expuesto en el Compendio incluyen aleaciones basadas en titanio-aluminio-(uno o más elementos adicionales) (es decir, aleaciones basadas en titanio-aluminio que comprenden titanio, aluminio y uno o más elementos adicionales). Tales aleaciones pueden incluir titanio, aluminio y cualquier otro elemento o elementos adicionales que un experto en la técnica entendería que podrían ser incorporados en la aleación, tales como elementos metálicos o superconductores, por ejemplo. Los elementos típicos incluyen cromo, vanadio, niobio, molibdeno, circonio, silicio, boro, tántalo, carbono, estaño, hafnio, ytrio, hierro, cobre, níquel, oxígeno, nitrógeno, litio, bismuto, manganeso o lantano.

45 Por ejemplo, la aleación basada en titanio-aluminio puede estar basada en el sistema de una aleación Ti-Al-V, una aleación Ti-Al-Nb-C, una aleación Ti-Al-Nb-Cr o una aleación Ti-Al-X_n (en donde n es el número de elementos X adicionales y es menos que 20, y X es un elemento seleccionado del grupo que consiste en cromo, vanadio, niobio, molibdeno, circonio, silicio, boro, tántalo, carbono, estaño, hafnio, ytrio, hierro, cobre, níquel, oxígeno, nitrógeno, litio, bismuto, manganeso o lantano).

Los ejemplos específicos de aleaciones basadas en titanio-aluminio que pueden producirse usando el reactor del primer aspecto expuesto en el Compendio o el método del segundo aspecto expuesto en el Compendio son: Ti-6Al-4V, Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-13V-11Cr-3Al, Ti-2,25Al-11Sn-5Zr-1Mo-0,2Si, Ti-3Al-2,5V, Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr, Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr, Ti-5Al-2,5Sn, Ti-5Al-5Sn-2Zr-2Mo-0,25Si, Ti-6Al-2Nb-1Ta-1Mo, Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0,25Si, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-6Al-2Sn-1,5Zr-1Mo-0,35Bi-0,1Si, Ti-6Al-6V-2Sn-0,75Cu, Ti-7Al-4Mo, Ti-8Al-1Mo-1V, o Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al.

Las aleaciones basadas en titanio-aluminio producidas usando el reactor del primer aspecto expuesto en el Compendio o el método del segundo aspecto expuesto en el Compendio pueden estar, por ejemplo, en la forma de un polvo fino, un polvo aglomerado, un polvo parcialmente sinterizado o un material similar a una esponja. El producto puede descargarse de la salida de sólidos para un procesamiento adicional (p.ej. para producir otros materiales). Alternativamente puede calentarse un polvo para hacer polvo de grano grueso, o compactarse y/o calentarse y fundirse después para producir un lingote. Es ventajoso producir aleaciones basadas en titanio-aluminio en forma de polvo. La forma de polvo es mucho más versátil en la fabricación de productos de aleaciones basadas en titanio-aluminio, p.ej. cuchillas de ventiladores conformadas que pueden usarse en la industria aeroespacial.

Aunque no forma parte necesariamente del método del segundo aspecto en su forma más amplia, es útil describir brevemente cómo puede formarse el material precursor que comprende subcloruros de titanio y aluminio en una reacción que es preliminar a la etapa de calentamiento del material precursor. Estas reacciones son esencialmente las mismas que las descritas en la solicitud de patente internacional WO 2007/109847.

En una sección de reacción primaria, se introducen materiales de aluminio junto con una cantidad apropiada de $TiCl_4$ en un recipiente para llevar a cabo las reacciones primarias (es decir, la reacción 1 expuesta anteriormente) para formar una aleación basada en titanio-aluminio. Al final de esta etapa de reducción, el $TiCl_4$ no reaccionado restante puede ser recogido por separado del material precursor sólido resultante de $TiCl_3$ -Al- $AlCl_3$ para un reciclado. En algunas realizaciones, el aluminio también puede ser mezclado minuciosamente con cloruro de aluminio anhidro $AlCl_3$ justo antes de ser añadido al $TiCl_4$. Las ventajas de usar algo de $AlCl_3$ como catalizador se discutirán en más detalle en breve.

La mezcla de $TiCl_4$ y Al, opcionalmente con $AlCl_3$ como catalizador, se calienta con una cantidad apropiada de Al para obtener un polvo sólido intermedio de $TiCl_3$ -Al- $AlCl_3$. En algunas realizaciones, la temperatura de calentamiento puede estar por debajo de 200°C. En algunas realizaciones, la temperatura de calentamiento puede estar incluso por debajo de 136°C para que las reacciones sólido-sólido entre $TiCl_4$ y Al sean predominantes (es decir, por debajo del punto de ebullición del $TiCl_4$ de 136°C). La mezcla de $TiCl_4$ -Al- $AlCl_3$ puede agitarse en la primera zona de reacción mientras se calienta para que los productos resultantes de $TiCl_3$ -Al- $AlCl_3$ sean pulverulentos y uniformes. Añadiendo una cantidad de aluminio en exceso de la cantidad estequiométrica requerida para reducir $TiCl_4$ a $TiCl_3$, todo el tetracloruro de titanio puede ser reducido para formar los productos resultantes de $TiCl_3$ -Al- $AlCl_3$, lo que significa que puede no ser necesario añadir ningún aluminio adicional para producir el material precursor para el reactor del primer aspecto expuesto en el Compendio o el método del segundo aspecto expuesto en el Compendio. En algunas realizaciones, el $TiCl_4$ y/o los reaccionantes sólidos de Al y opcionalmente $AlCl_3$ se alimentan gradualmente al recipiente de reacción. En todas las realizaciones, pueden añadirse fuentes de elementos adicionales a la mezcla $TiCl_4$ -Al- $AlCl_3$ de partida.

Los aparatos que pueden usarse para llevar a cabo la reacción preliminar incluyen recipientes reactores que son capaces de funcionar en un modo discontinuo o continuo a una temperatura por debajo de 200°C. La presión de operación en tal reactor puede ser de unas atmósferas, pero es típicamente alrededor de 101 kPa (1 atmósfera). El cloruro de aluminio tiene un punto de sublimación de alrededor de 160°C, y, como es deseable mantener el cloruro de aluminio en disolución, en algunas realizaciones, las reacciones se realizan a aproximadamente 160°C. Dado que el cloruro de aluminio actúa como catalizador para la reacción entre el cloruro de titanio y el aluminio, en tales realizaciones el inventor ha encontrado que, manteniendo la temperatura por debajo del punto de sublimación del cloruro de aluminio, permanece una fase sólida de cloruro de aluminio en la zona de reacción para permitir que se produzcan reacciones superficiales en partículas mejoradas, en lugar de estar presente en forma gaseosa.

Se describirá ahora una realización del reactor del primer aspecto expuesto en el Compendio con referencia a la Figura 2, que muestra un reactor (100). El reactor (100) se ha diseñado para vencer los problemas de endurecimiento/sinterización descritos anteriormente, y por tanto permitir la producción de aleaciones basadas en titanio-aluminio con un contenido de Al bajo (es decir, menos que 10-15% en peso) en un modo continuo. El reactor está constituido de tres secciones; una primera sección (1), una sección (3) intermedia y una segunda sección (2).

La primera sección (1) consiste en un tubo horizontal posicionado dentro de un horno (no mostrado) capaz de calentar el tubo hasta temperaturas que varían de 30°C en un extremo (11) (el extremo en el lado izquierdo de la Figura) hasta 800°C en el otro extremo (12) (el extremo en el lado derecho de la Figura). La primera sección (1) tiene un orificio (4) de entrada que define un punto de entrada al reactor (100) para materiales precursores en la forma de productos intermedios $TiCl_3$ -Al- $AlCl_3$ (6), que pueden producirse en una sección de reacción primaria (no mostrada). La primera sección (1) tiene también una salida de gases en la forma de una purga (5) de gases, donde los subproductos gaseosos formados al calentar los reaccionantes en las diversas secciones pueden salir del reactor (junto con el gas inerte descrito más adelante).

Los productos intermedios $TiCl_3-Al-AlCl_3$ (6) entran en la primera sección (1) del reactor (100) a través del orificio (4) y son transportados a través de la primera sección (1) usando un rastrillo (no mostrado) que tiene una serie de raspadores de discos semicirculares fijados a una barra que se extiende a lo largo del eje de la primera sección (así como en la segunda sección (2), como se describirá más adelante). Los raspadores del rastrillo son discos semicirculares de un metal o una aleación con buena resistencia a los ataques por especies químicas presentes en el reactor (p.ej. molibdeno o algunas calidades de acero inoxidable), fijados cada uno a la barra. En una realización particular, el rastrillo puede tener una serie de raspadores separados cada uno de un raspador adyacente por una distancia adecuada (p.ej. 40 mm). Los materiales en la primera sección (1) pueden ser movidos accionando el rastrillo de una manera recíproca para raspar cantidades del material y sus productos de reacción a lo largo del suelo de tubo. En el uso, el rastrillo es estirado axialmente hacia fuera en una dirección (desde el extremo (11) hacia el extremo (12) en la Figura) y los raspadores son orientados hacia abajo, con lo que cada raspador puede mover una cantidad discreta del material una corta distancia a lo largo del suelo del reactor. Según alcanzan cada uno de los raspadores su distancia de recorrido máxima predeterminada a lo largo del suelo del tubo (es decir, 40 mm), la barra es rotada, rotando así los raspadores para que estén orientados cada uno entonces verticalmente hacia arriba. En esta posición, los raspadores pueden ser empujados después axialmente hacia dentro en el reactor (desde el extremo (12) hacia el extremo (11) en la Figura) en una distancia de recorrido de retorno de 40 mm sin contactar con el material situado en el suelo del reactor. Después la barra es rotada para que los raspadores estén una vez más orientados verticalmente hacia abajo y de vuelta a su posición de partida.

El proceso de mover el rastrillo y sus raspadores puede ser repetido después de una manera recíproca, permitiendo la transferencia discreta de materiales desde la entrada (4) hacia una sección (3) intermedia. Cuando el rastrillo está siendo accionado en un movimiento recíproco continuo, puede considerarse que el flujo de materiales a través del reactor es generalmente continuo. La frecuencia de estos movimientos determina el tiempo de residencia para los materiales a las temperaturas respectivas dentro del reactor, dependiendo del producto final requerido. El programa de tiempo, la velocidad y la frecuencia de estos movimientos pueden controlarse automáticamente mediante un sistema de control. Este sistema usa un ordenador que puede estar conectado a un sistema de monitorización que monitoriza alguna propiedad física del reactor o bien de los productos de reacción para maximizar el rendimiento de la reacción.

La sección (3) intermedia consiste en un tubo vertical, que une la salida de la primera sección (1) a la entrada de la segunda sección (2). Los materiales son transportados a través de la sección (3) intermedia debido a la gravedad solamente, y por lo tanto pasan poco tiempo dentro de la sección (3) intermedia. La sección (3) intermedia tiene también una unidad de depuración con un raspador (7) de tipo anillo, que es capaz de funcionar para moverse verticalmente dentro del tubo de la sección (3) intermedia para raspar los materiales que se han depositado fuera de las paredes internas de la sección (3) intermedia y depositarlos en la entrada de la segunda sección (2) descrita más adelante. El raspador es activado externamente, por ejemplo por un usuario, usando una manivela.

La temperatura de la sección (3) intermedia varía de 300°C a 800°C (p.ej. 600°C) en su parte (12) superior (es decir, adyacente a la salida de la primera sección (1)) a 400°C a 900°C (p.ej. 800°C) en la parte (13) inferior (es decir, adyacente a la entrada de la segunda sección (2)). La sección (3) intermedia incluye la zona de temperatura donde puede producirse la acreción/endurecimiento del material (6), y la configuración geométrica del tubo y el raspador (7) permite la retirada de tales materiales endurecidos, siendo el raspador (7) vertical capaz de funcionar para retirar continuamente materiales endurecidos de la pared.

La segunda sección (2) consiste en un tubo horizontal posicionado dentro de un horno capaz de calentar el tubo hasta temperaturas que varían de 700-900°C en su entrada (13) a más que 1.000°C en la sección central del tubo. El polvo de material que ha sido procesado en la primera sección (1) y la sección (3) intermedia es transportado a través de la segunda sección (2) del reactor (por ejemplo usando el mecanismo de rastrillo descrito anteriormente), y la aleación basada en titanio-aluminio resultante es transferida a un recipiente (8) de recogida destinado situado cerca del extremo (14) distal de la segunda sección (2).

Se usa un impulsor de gas (no mostrado) para soplar un gas inerte en el extremo (14) de la segunda sección (2), que fluye entonces a través del reactor (100) en una dirección opuesta al movimiento del polvo (es decir, a través de la segunda sección (2), la sección (3) intermedia y la primera sección (1), donde sale del reactor (100) por la purga (5) de gases). El caudal del gas inerte debe ser lo suficientemente alto para impedir la difusión de especies gaseosas basadas en cloro en la dirección del flujo del material, y para hacer que los subcloruros de titanio evaporados de la zona de alta temperatura en la segunda sección (2) sean llevados por la corriente de gas inerte a regiones con temperaturas más bajas donde puedan recondensarse. Los subcloruros de titanio evaporados de la zona de alta temperatura se condensan principalmente en la sección (3) intermedia, donde se mezclan con materiales frescos que se mueven hacia la región de alta temperatura del reactor, así como materiales raspados de la pared de la sección (3) intermedia, donde pueden reaccionar de nuevo. De esta manera, se hace que la proporción de titanio en el material aumente, facilitando la formación de aleaciones basadas en titanio-aluminio de bajo aluminio.

La concentración de Al en productos de estado estacionario depende de una combinación de factores, que incluyen la cantidad de Al en los materiales de partida, el caudal de los materiales a través del reactor, los perfiles de temperatura del reactor y las pérdidas asociadas con reacciones de desproporción en la segunda sección (2)

del reactor.

Otra manera de ayudar a minimizar la acreción/endurecimiento en la sección (3) intermedia sería inactivar los subcloruros de titanio gaseosos en el fondo de la sección (3) intermedia según salen de la segunda sección (2) (es decir, en (13)). La inactivación hace que los subcloruros de titanio gaseosos formen un polvo que se mezcla fácilmente con la corriente entrante de materiales frescos que caen verticalmente hacia abajo en la sección (3) intermedia.

Como se apreciará, el reactor (100) proporciona varias ventajas sobre los reactores existentes para formar aleaciones basadas en titanio-aluminio. Por ejemplo, el reactor (100) permite el reciclado continuo de subcloruros de titanio en exceso, y permite usar materiales de partida con una relación $[Al][TiCl_4]$ cercana a 1,33 (la relación estequiométrica para la producción de Ti puro) como materiales precursores para preparar aleaciones basadas en titanio-aluminio con un contenido de Al bajo. Este procedimiento puede retirar también la necesidad de recoger por separado y reciclar $TiCl_3$, simplificando el procedimiento global y permitiendo aumentar el rendimiento de alrededor de 50% en una operación de modo discontinuo a más que 90% en el reactor continuo.

El reactor (100) permite también un mejor control sobre parámetros experimentales que afectan a propiedades de los productos finales para todas las aleaciones basadas en titanio-aluminio, incluyendo aluminuros de titanio. Por ejemplo, los materiales pueden procesarse con diferentes tiempos de residencia en la primera sección (1) y la segunda sección (2), permitiendo la optimización de las reacciones a diversas temperaturas dentro del reactor. Para aluminuros de titanio, por ejemplo, la reacción entre $TiCl_x$ y Al puede necesitar un tratamiento de alta temperatura a más que 900°C para tiempos de residencia cortos sólo para retirar cloruros residuales dentro del polvo. El reactor (100) permite este tratamiento regulando los perfiles de temperatura en la primera sección (1), la sección (3) intermedia y la segunda sección (2), junto con los tiempos de residencia correspondientes en la primera sección (1) y la segunda sección (2), con lo que se consume un tiempo de procesamiento mínimo en la segunda sección (2) en relación con la primera sección (1).

Para la producción continua de aleaciones de bajo Al con menos que 10-15% en peso de Al y con una composición uniforme, existe el requisito de operar con grandes cantidades de materiales y durante tiempos extensos para alcanzar condiciones de estado estacionario con una composición constante de los productos finales. El inventor ha encontrado que, para productos de estado preestacionario obtenidos al inicio de un experimento con un reactor limpio, el contenido de aluminio es relativamente alto, sin embargo, el contenido de aluminio disminuye con el tiempo según progresa el reciclado de $TiCl_3$ hacia un funcionamiento estable con una relación constante de $[TiCl_x]:[Al]$. Estos resultados se demuestran en las siguientes Figuras.

La Figura 3 muestra patrones de difracción de rayos X (XRD) para polvos basados en Ti-Al producidos en diferentes tiempos en un experimento que se ejecutó durante 60 minutos partiendo de un reactor no cebado vacío. Los materiales usados aquí son materiales precursores $TiCl_3$ -Al- $AlCl_3$, con una relación $[Al]:[TiCl_3]$ igual a 1,03 (correspondiente a 103% de la cantidad estequiométrica de Al requerida para la reacción $TiCl_3 + Al \rightarrow Ti + AlCl_3$). Los materiales incluyen VCl_3 en una relación $[TiCl_3]:[VCl_3]$ equivalente a 90:4.

Los patrones de XRD muestran que la intensidad de las líneas que corresponden a Ti(Al) (Al disuelto dentro del Ti) aumenta en relación con las líneas que corresponden a Ti_3Al , indicando que el contenido de Ti en el producto final aumenta con el tiempo. Estos resultados fueron confirmados por análisis cuantitativo de Rayos X Dispersivos en Energía (EDX), que muestran que los contenidos de Al para materiales que corresponden a la Figura 4-(a), (b), (c) y (d) son 12% en peso, 10% en peso, 8% en peso y 7% en peso, respectivamente. El contenido de vanadio es alrededor de 3% en peso.

Después de que se alcanza un estado estacionario, la composición de los materiales recogidos en la salida del reactor se hace constante. La Figura 4 muestra ejemplos de patrones de XRD para muestras recogidas en tiempos independientes durante un funcionamiento de estado estacionario para producir un polvo de Ti-Al-V. Como puede verse, los patrones de XRD son esencialmente los mismos.

En las reivindicaciones que siguen y en la descripción precedente de la invención, excepto donde el contexto requiere otra cosa debido al lenguaje expreso o una implicación necesaria, la palabra "comprender" o variaciones tales como "comprende" o "que comprende" se usa en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de los rasgos indicados pero no para excluir la presencia o adición de rasgos adicionales en diversas realizaciones de la invención.

Una referencia en la presente memoria a un documento de la técnica anterior no es una admisión de que el documento forme parte del conocimiento general común en la técnica en Australia.

REIVINDICACIONES

1. Un reactor para formar una aleación basada en titanio-aluminio, comprendiendo el reactor:

- 5 - una primera sección que comprende una entrada a través de la que puede introducirse un material precursor que comprende subcloruros de titanio y aluminio (p.ej., polvo de aluminio o copos de aluminio), siendo la primera sección calentable hasta una primera temperatura en la que pueden producirse reacciones entre los subcloruros de titanio y el aluminio, comprendiendo la primera sección además una salida de gases por la que cualquier subproducto gaseoso formado (p.ej. cloruro de aluminio gaseoso) puede ser retirado;
- 10 - una segunda sección que es calentable hasta una segunda temperatura en la que pueden producirse reacciones del material transferido desde la primera sección para formar la aleación basada en titanio-aluminio;
- un impulsor de gas adaptado en el uso para hacer que cualquier subproducto gaseoso formado en las reacciones en la segunda sección se mueva en una dirección hacia la primera sección;
- 15 - una sección intermedia entre la primera y segunda secciones, estando configurada la sección intermedia para mover el material a través de la sección intermedia por gravedad, siendo la sección intermedia calentable hasta una temperatura intermedia en la que al menos una porción del material transferido desde la primera sección puede acrecer y formar una masa endurecida sobre una superficie de la sección intermedia y en la que el subproducto gaseoso formado en las reacciones en la segunda sección puede ser recibido y condensado; y
- 20 - un aparato de retirada para retirar el material que ha formado una masa endurecida de la superficie de la sección intermedia y transferirlo a la segunda sección.

2. El reactor de la reivindicación 1, en donde el aparato de retirada es un aparato para sacudir la sección intermedia para desalojar el material que ha formado una masa endurecida de la superficie, un aparato para raspar el material que ha formado una masa endurecida de la superficie, o un aparato adaptado para soplar el material que ha formado una masa endurecida de la superficie.

3. El reactor de la reivindicación 1 o 2, en donde la primera sección es alargada, teniendo extremos respectivos próximos a la entrada y a la sección intermedia, por lo que, en el uso, la primera sección se calienta de tal modo que la temperatura del material precursor es aumentada hasta la primera temperatura según pasa desde el extremo de la entrada hasta el extremo de la sección intermedia.

30 4. El reactor de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la segunda sección es alargada, teniendo extremos respectivos próximos a la sección intermedia y a una salida de sólidos, por lo que, en el uso, la segunda sección se calienta de tal modo que la temperatura del material es aumentada hasta la segunda temperatura según pasa desde el extremo de la sección intermedia hasta el extremo de la salida de sólidos.

5. El reactor de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la sección intermedia es alargada.

35 6. El reactor de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la primera y segunda secciones son alargadas y sustancialmente horizontales en el uso, mientras que la sección intermedia es alargada y sustancialmente vertical en el uso.

40 7. El reactor de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el impulsor de gas comprende una fuente de un gas inerte, estando el impulsor adaptado en el uso para hacer que el gas inerte pase a la segunda sección y a través del reactor en una dirección inversa al material y salga del reactor por la salida de gases.

8. El reactor de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde cada aparato móvil es un aparato de tipo rastrillo, un aparato de tipo tornillo o un aparato de tipo cinta transportadora.

45 9. El reactor de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el reactor comprende además una sección de reacción primaria en la que pueden hacerse producir reacciones entre el tetracloruro de titanio y el aluminio para formar al menos parte del material precursor, estando unida la sección de reacción primaria a la primera sección por medio de la entrada.

10. Un método para formar una aleación basada en titanio-aluminio usando un reactor como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, comprendiendo el método las etapas de:

- 50 - en una primera sección del reactor, calentar un material precursor que comprende subcloruros de titanio y aluminio hasta una primera temperatura en la que se producen reacciones entre los subcloruros de titanio y el aluminio, y retirar cualquier subproducto gaseoso formado;
- mover el material resultante hacia una zona intermedia y mover el material a través de la zona intermedia

por gravedad, en donde el material es calentado en la zona intermedia hasta una temperatura intermedia en la que al menos una porción del material puede acrecer y formar una masa endurecida sobre una superficie situada en la zona intermedia;

5 - mover el material que no ha formado una masa endurecida fuera de la zona intermedia y, en una segunda sección del reactor, calentar el material que no ha formado una masa endurecida hasta una segunda temperatura en la que se producen reacciones para formar la aleación basada en titanio-aluminio, mientras que se transfiere cualquier subproducto gaseoso formado a la zona intermedia, donde puede condensarse y mezclarse con cualquier masa endurecida sobre la superficie; y

10 - retirar periódicamente el material que ha formado una masa endurecida de la superficie en la zona intermedia y calentarlo con el material que no ha formado una masa endurecida hasta la segunda temperatura.

11. El método de la reivindicación 10, en donde la primera temperatura está en el intervalo de 300°C a 800°C.

12. El método de las reivindicaciones 10 o 11, en donde la segunda temperatura está por encima de 800°C.

15 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 - 12, en donde la temperatura intermedia está entre 300°C y 800°C en el extremo de la zona intermedia próximo a la primera sección y entre 400°C y 900°C en el extremo de la zona intermedia próximo a la segunda sección.

14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 - 13, en donde el material cae a través de la zona intermedia debido a la gravedad.

20 15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 - 14, por el que el subproducto gaseoso formado en la segunda sección con la aleación basada en titanio-aluminio es transferido a la zona intermedia impulsando un gas inerte en una dirección inversa al movimiento del material en la segunda sección.

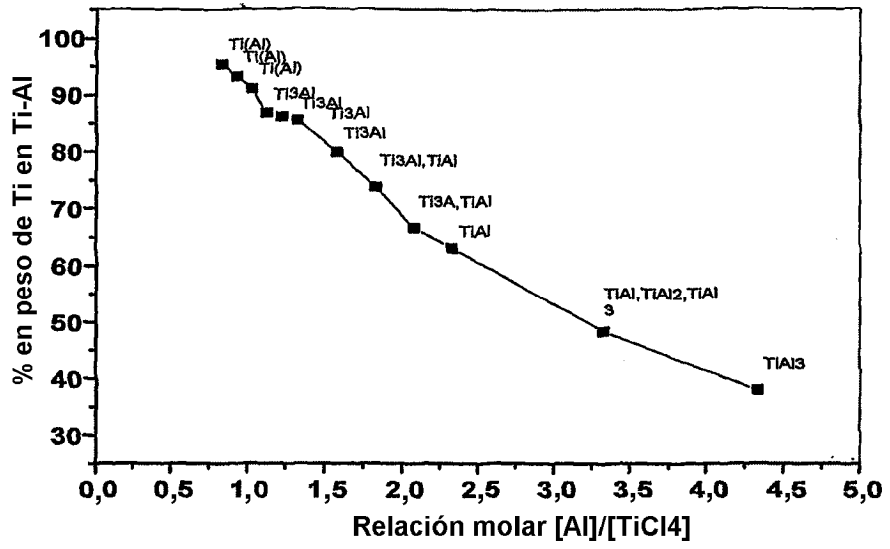


Figura 1

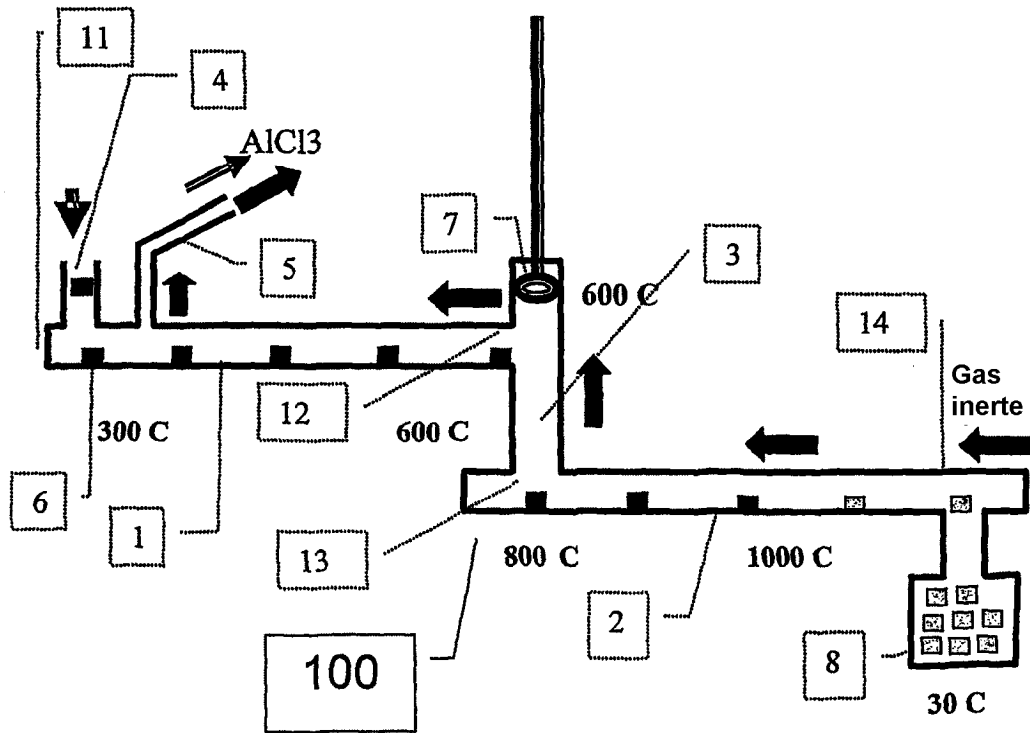


Figura 2

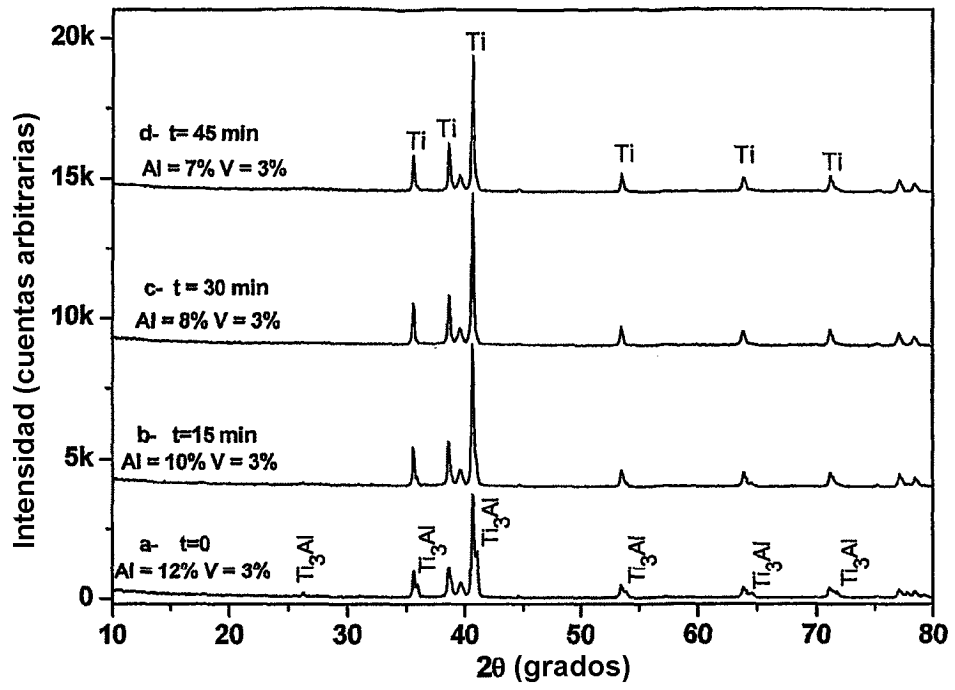


Figura 3

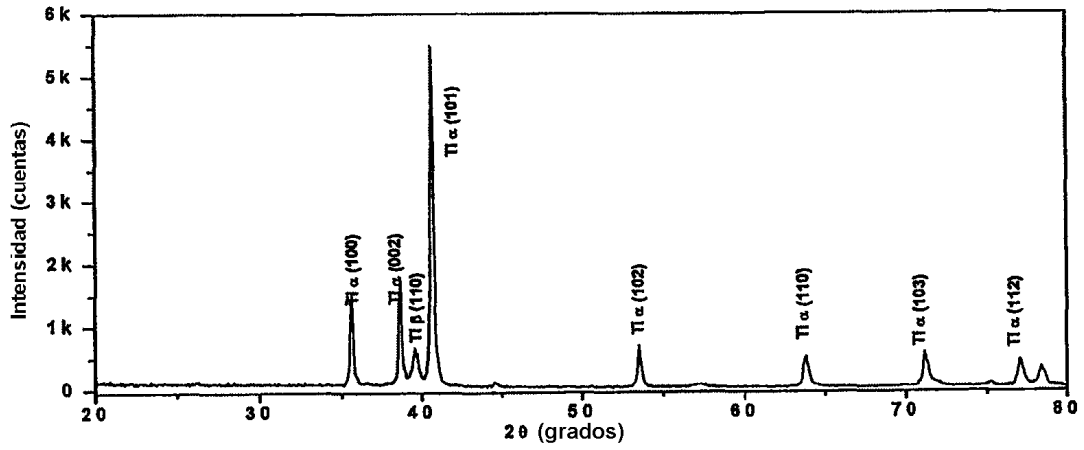
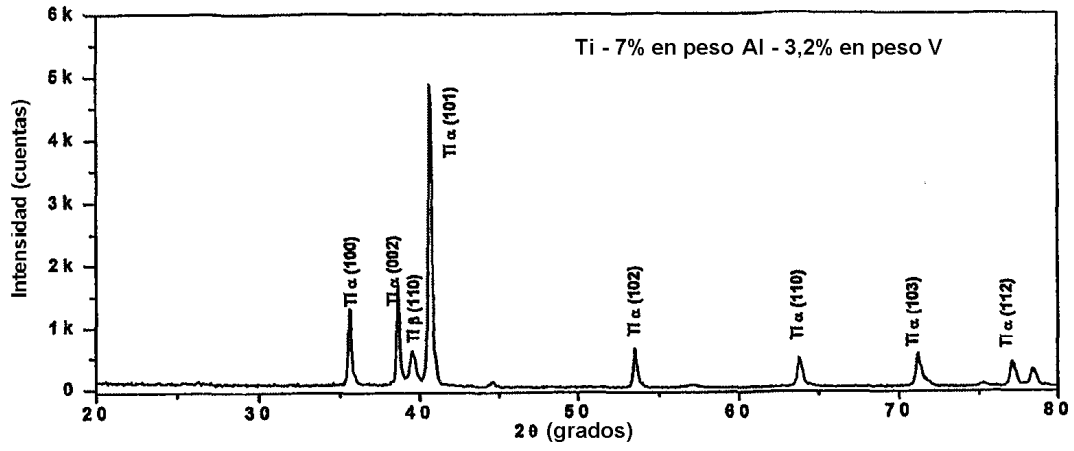


Figura 4