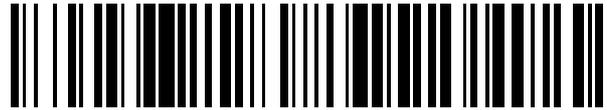


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 030**

51 Int. Cl.:

C01B 35/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2010 PCT/US2010/054868**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11053872**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2010 E 10773822 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 2493813**

54 Título: **Métodos para hacer polvos de diboruro de titanio**

30 Prioridad:

30.10.2009 US 256520 P

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

09.07.2020

73 Titular/es:

**ALCOA USA CORP. (100.0%)
201 Isabella Street
Pittsburgh, PA 15212-5858, US**

72 Inventor/es:

MC MILLEN, JAMES, C.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 773 030 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

Métodos para hacer polvos de diboruro de titanio.

5 Referencia cruzada a aplicaciones relacionadas

Esta solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de Estados Unidos No. de serie 61/256,520, intitulada "Síntesis de polvos de diboruro de titanio", presentada el 30 de octubre de 2009.

10 Antecedentes

En la preparación de aluminio y otros metales, se utilizan materiales que soportan condiciones extremas (es decir, altas temperaturas y/o ambientes corrosivos) para diversos componentes de la celda de electrólisis. Un ejemplo de uno de estos materiales es el diboruro de titanio.

15 El documento KANG ET AL: "Síntesis de polvos de diboruro de nano-titanio por reducción carbotérmica" (XP005729649, ISSN: 0955-2219) se refiere a la síntesis de nano-polvos de diboruro de titanio por reducción carbotérmica. Las partículas de diboruro de titanio de tamaño nanométrico se sintetizan mediante un procedimiento de reducción carbotérmica. El procedimiento de reducción carbotérmica se utiliza controlando la velocidad de reacción y el tiempo de duración.

20 El documento TAKEYASU SAITO ET AL: "Síntesis de partículas de diboruro de titanio ultrafinas por reducción carbotérmica rápida en un reactor de transporte de partículas" (XP019209157, ISSN: 1573-4803) se refiere a la síntesis de partículas ultrafinas de diboruro de titanio por reducción carbotérmica rápida de partículas precursoras preparadas con TiO₂, H₃BO₃ y almidón de maíz.

25 El documento WELHAM N J: "Mejora mecánica de la formación carbotérmica de TiB₂" (XP019693493, ISSN: 1543-1940) se refiere a la mejora mecánica de la formación carbotérmica de TiB₂. Una mezcla de rutilo, óxido de boro y grafito se funde mecánicamente durante 1, 10 y 100 horas con la intención de formar diboruro de titanio durante el tratamiento térmico posterior.

30 Resumen de la invención

35 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un producto de diboruro de titanio que tiene un tamaño promedio de partícula D₅₀ objetivo como se define en la reivindicación independiente 1; se proporcionan desarrollos adicionales del procedimiento inventivo en las reivindicaciones dependientes 2 a 4.

40 El diboruro de titanio (TiB₂) tiene propiedades mecánicas, físicas y químicas únicas que lo convierten en un material deseable para diversas aplicaciones, incluyendo, por ejemplo, componentes de celdas de electrólisis. El tamaño de partícula del diboruro de titanio afecta los parámetros de tratamiento, que incluyen: sinterización y capacidad de moldeo para formar productos a base de TiB₂ y, por lo tanto, el tamaño de partícula de diboruro de titanio afecta el desempeño de los productos de TiB₂.

45 En términos generales, la presente divulgación está dirigida a sintetizar diboruro de titanio con un tamaño de partícula específico (por ejemplo, tamaño de partícula promedio). El presente inventor ha descubierto esto controlando una o más variables de procedimiento; también se controla el tamaño de partícula resultante del producto de diboruro de titanio. Por lo tanto, el tamaño de partícula del producto de diboruro de titanio se puede dirigir variando la cantidad de azufre en la reacción química del diboruro de titanio (por ejemplo, reacción carbotérmica); variando el tiempo de remojo de la mezcla precursora; variando la temperatura de reacción, y/o variando el caudal de un gas inerte a través del reactor. Uno de varios de estos factores puede variarse individualmente, o en combinación, para preparar efectivamente un producto de diboruro de titanio que tenga un tamaño de partícula promedio especificado (o diámetro de partícula promedio cuando es una partícula esférica/circular). Otros parámetros, incluida la pureza y/o el área de superficie, también pueden controlarse con una o más de estas variables. Por lo tanto, el diboruro de titanio hecho de acuerdo con la presente divulgación puede usarse en diversas aplicaciones que pueden requerir diferentes tamaños de partícula promedio y/o pureza del diboruro de titanio. En algunas formas de realización, los productos de diboruro de titanio de la presente divulgación pueden usarse en componentes y/o electrodos de celdas de electrólisis, que incluyen, por ejemplo, cátodos.

50 En un aspecto de la presente divulgación se proporciona un procedimiento. El procedimiento incluye las etapas de:
60 (a) seleccionar un tamaño de partícula promedio objetivo para un producto de diboruro de titanio objetivo; (b) seleccionar al menos una variable de procedimiento del grupo que consiste en: una cantidad de azufre, un caudal de gas inerte (por ejemplo, entorno de reacción), un tiempo de remojo y una temperatura de reacción; (c) seleccionar una condición de la variable de procedimiento basada en el tamaño de partícula promedio objetivo; y (d) preparar un producto de diboruro de titanio real que tiene un tamaño de partícula promedio real usando al menos una variable de procedimiento, en donde debido a la al menos una variable de procedimiento, el tamaño de partícula promedio real corresponde al tamaño de partícula promedio objetivo.

En una forma de realización, la al menos una variable de procedimiento es la cantidad de azufre; y la condición de la cantidad de azufre no es mayor que aproximadamente 1.0 % en peso En esta forma de realización, el tamaño promedio real de las partículas de diboruro de titanio no es mayor que aproximadamente 7 micrómetros.

5 En una forma de realización, la al menos una variable de procedimiento es la temperatura de reacción; cuando la condición de la temperatura de reacción está en el intervalo de al menos aproximadamente 1450°C a 1500°C, el tamaño de partícula promedio real de diboruro de titanio está en el intervalo de aproximadamente 4 micrómetros a aproximadamente 7 micrómetros.

10 En una forma de realización, la al menos una variable de procedimiento es el tiempo de remojo; cuando la condición del tiempo de remojo está en el intervalo de aproximadamente 0.5 horas a aproximadamente 1 hora, el tamaño de partícula promedio real de diboruro de titanio está en el intervalo de aproximadamente 4.5 micrómetros a aproximadamente 8 micrómetros.

15 En una forma de realización, la al menos una variable de procedimiento incluye el caudal de gas inerte y la cantidad de azufre. En esta forma de realización, cuando la condición de la cantidad de azufre es de una cantidad no mayor que aproximadamente 1 % en peso; y cuando la condición del caudal de gas inerte está en el intervalo de al menos aproximadamente 0.5 litros por minuto; el tamaño medio real de las partículas de diboruro de titanio no es superior a aproximadamente 6.5 micrómetros.

20 En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un procedimiento. El procedimiento incluye: (a) seleccionar un tamaño de partícula promedio objetivo para un producto de diboruro de titanio objetivo; (b) seleccionar una cantidad de azufre basada en el tamaño de partícula promedio objetivo; y (c) preparar un producto de diboruro de titanio real que tiene un tamaño de partícula promedio real, en el que, debido a la cantidad de azufre, el tamaño de partícula promedio real corresponde al tamaño de partícula promedio objetivo.

25 En una forma de realización, cuando la cantidad de azufre no es mayor que aproximadamente 1,0% en % en peso; el tamaño de partícula promedio real de diboruro de titanio no es mayor que aproximadamente 7 micrómetros. En algunas formas de realización, el procedimiento incluye seleccionar al menos una variable de procedimiento. Por ejemplo, la variable de procedimiento puede ser uno o más de: un caudal de gas inerte, un tiempo de remojo y una temperatura de reacción; y otros. Por ejemplo, cuando se selecciona al menos una variable de procedimiento, la condición de la variable de procedimiento se basa en uno o ambos de: (a) el tamaño de partícula promedio objetivo (por ejemplo, intervalo de tamaño de partícula de diboruro de titanio predeterminado); y/o la cantidad de azufre (por ejemplo, cantidad predeterminada de azufre, por ejemplo, seleccionada de antemano).

30 En una forma de realización, uno o más de los procedimientos pueden incluir la etapa de des-aglomerar el producto de diboruro de titanio real para eliminar una pluralidad de aglomeraciones en el producto de diboruro de titanio. Un ejemplo no limitativo de des-aglomeración incluye la molienda. En algunas formas de realización, la molienda del producto de diboruro de titanio se basa durante un periodo de tiempo en la cantidad de azufre en la mezcla precursora. En otras formas de realización, el tiempo de molienda puede basarse en si se seleccionan otras variables de procedimiento (por ejemplo, caudal de gas inerte, tiempo de remojo y/o temperatura de reacción).

35 En algunas formas de realización, el procedimiento incluye preparar una mezcla aglomerada (por ejemplo, mezcla precursora) que incluye: mezclar en un líquido la fuente de boro; la fuente de carbono (por ejemplo, componente de carbono); la fuente de titanio y aditivos opcionales para formar una suspensión; y secar la suspensión para preparar la mezcla aglomerada. Por ejemplo, el secado puede incluir el secado por pulverización.

40 En otro aspecto de la presente divulgación se proporciona un procedimiento. El procedimiento incluye las etapas de: 50 (a) seleccionar un tamaño de partícula promedio objetivo para un producto de diboruro de titanio objetivo; (b) seleccionar una cantidad de azufre basada en el tamaño de partícula promedio objetivo; (c) preparar un producto de diboruro de titanio real que tiene un tamaño de partícula promedio real, en el que, debido a la cantidad de azufre, el tamaño de partícula promedio real corresponde al tamaño de partícula promedio objetivo; en donde la preparación comprende: hacer reaccionar una mezcla precursora en un reactor, la mezcla precursora incluye: una fuente de titanio; 55 una fuente de boro; una fuente de carbono; y la cantidad de azufre.

En algunas formas de realización, después de la etapa de preparación, el procedimiento incluye: tratar el producto de diboruro de titanio real para formar uno de: un cátodo; una estructura de una celda de electrólisis de aluminio; y combinaciones de los mismos.

60 En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrodo (por ejemplo, un cátodo). El cátodo incluye un producto en polvo de diboruro de titanio, en el que el producto se forma a partir de un diboruro de titanio de tamaño de partícula promedio de no más de aproximadamente 6 micrómetros. Por ejemplo, el producto de diboruro de titanio puede prepararse mediante uno o más de los procedimientos divulgados en este documento. En algunas formas de 65 realización, el cátodo formado a partir de diboruro de titanio tiene propiedades que incluyen: conductividad eléctrica;

dureza, resistencia, módulo elástico, resistencia a la erosión mecánica; resistencia a la abrasión, facilidad de tratamiento (por ejemplo, temperatura más baja y presión debido a un menor tamaño de partícula).

5 Como se usa en el presente documento, "diboruro de titanio" se refiere a un compuesto de la fórmula química TiB_2 . En una forma de realización, el diboruro de titanio es un material cerámico en forma de partícula. Como se usa en el presente documento, "producto de diboruro de titanio" se refiere a partículas de diboruro de titanio. En una forma de realización, el producto diboruro de titanio se refiere al producto final de la etapa de reacción.

10 Como se usa en el presente documento, "seleccionar" se refiere a elegir uno o más criterios. En algunas formas de realización, la selección puede tener en cuenta las propiedades químicas, materiales o físicas deseables del producto de diboruro de titanio. Por ejemplo, algunas propiedades seleccionadas pueden incluir tamaño de partícula, área de superficie, pureza y morfología (por ejemplo, forma). En algunas formas de realización, la selección se puede hacer de antemano.

15 Como se usa en el presente documento, "variable de procedimiento" se refiere a un parámetro que se puede variar o cambiar. Por ejemplo, hay múltiples variables de procedimiento que pueden modificarse o controlarse de acuerdo con uno o más procedimientos de la presente divulgación. Algunos ejemplos no limitantes de variables de procedimiento incluyen: la cantidad de azufre, el caudal de gas inerte (a través del reactor), la temperatura de reacción y el tiempo de remojo, por nombrar algunos.

20 En algunas formas de realización, una o más variables de procedimiento pueden variarse o cambiarse para preparar partículas de diboruro de titanio que tengan el tamaño de partícula promedio objetivo.

25 En cuatro formas de realización separadas, las variables de procedimiento incluyen, individualmente, una cantidad de azufre, el caudal de gas inerte (a través del reactor), la temperatura de reacción y el tiempo de remojo ("tiempo de permanencia"). En una forma de realización, las variables de procedimiento incluyen una cantidad de azufre, el caudal de gas inerte (a través del reactor), la temperatura de reacción y el tiempo de remojo ("tiempo de permanencia"). En otra forma de realización, las variables de procedimiento incluyen una cantidad de azufre, el caudal del gas inerte y la temperatura de reacción. En otra forma de realización, las variables de procedimiento incluyen una cantidad de azufre y el caudal de gas inerte. En otra forma de realización, las variables de procedimiento incluyen el caudal del gas inerte, la temperatura de reacción y el tiempo de remojo. En otra forma de realización, las variables de procedimiento incluyen el caudal del gas inerte y el tiempo de remojo. En otra forma de realización, las variables de procedimiento incluyen la temperatura de reacción y el tiempo de remojo.

35 Como se usa en el presente documento, "condición" se refiere a una restricción o limitación particular. En algunas formas de realización, la condición se refiere a un monto o cantidad. Los ejemplos no limitantes incluyen: tiempo (en horas), cantidades (en % en peso o masas), calor (medido en temperatura) y/o tasas (tasas de flujo, tasas de reacción (reacciones)). En algunas formas de realización, una condición puede referirse a la existencia de una condición (por ejemplo, azufre frente a nada de azufre, purga con argón frente a recipiente de reacción cerrado).

40 Como se usa en el presente documento, "objetivo" se refiere a una meta. Como un ejemplo no limitativo, el objetivo puede referirse al tamaño promedio de partícula del producto de diboruro de titanio que es el objetivo del procedimiento. Puede haber más de un valor objetivo, ya que diversos tamaños de partículas objetivo de diboruro de titanio tienen aplicaciones en diversas aplicaciones y tecnologías.

45 Como se usa en este documento, "partícula" se refiere a una unidad de algo (por ejemplo, una sola pieza). Un ejemplo de una partícula es una partícula de diboruro de titanio del producto de TiB_2 .

50 Como se usa en el presente documento, "tamaño de partícula" se refiere a la longitud efectiva de una partícula (por ejemplo, la longitud de una partícula de diboruro de titanio). A veces, "grano", "cristal" y/o "cristalito" pueden usarse indistintamente en el presente documento para referirse a una "partícula". Del mismo modo, en algunos casos, el "tamaño de partícula" también puede denominarse "tamaño de grano" o "tamaño de cristal". El tamaño de partícula de una cantidad de partículas (por ejemplo, producto de diboruro de titanio) puede aproximarse promediando un valor para la cantidad. Los ejemplos no limitativos de mediciones de tamaño de partícula promedio incluyen: (1) "distribución del tamaño de partícula" (denominada "PSD") y (2) área de superficie (m^2/g).

55 Como se usa en el presente documento, "distribución del tamaño de partícula" se refiere a las cantidades relativas de partículas presentes, clasificadas de acuerdo con el número de tamaños presentes. Por ejemplo, un PSD D10 de 7 micrómetros significa que el 10% de las partículas son más pequeñas que aproximadamente 7 micrómetros, mientras que el 90% de las partículas son iguales o mayores que aproximadamente 7 micrómetros. Como otro ejemplo, una PSD D50 de 12 micrómetros significa que la mitad de las partículas son más pequeñas que aproximadamente 12 micrómetros, mientras que la otra mitad es igual o mayor que aproximadamente 12 micrómetros, y una PSD D90 de 20 micrómetros significa que el 90% de las partículas son más pequeñas que aproximadamente 20 micrómetros, mientras que el 10% de las partículas son iguales o mayores que aproximadamente 20 micrómetros. En general, al hacer referencia al mismo material, las distribuciones de tamaño de partícula de D10 a D90 serán ascendentes (es decir, los valores de D90 son mayores que los valores de D50 y D10, mientras que los valores de D50 son mayores

que los valores de D10). Aunque D10, D50 y D90 se mencionan aquí, se reconoce fácilmente que al medir el tamaño de partícula de diboruro de titanio, el PSD puede ser cualquier PSD que sea útil, y no se limita a los valores D10, D50 y D90.

5 Como se usa en este documento, "área de superficie" se refiere a la cantidad de área expuesta que tiene un objeto sólido, expresada en unidades cuadradas. El área superficial se mide en unidades de m^2/g . Generalmente, cuanto mayor es el área de superficie, más pequeñas son las partículas individuales de la muestra que se está midiendo.

10 En algunas formas de realización, el tamaño de partícula de diboruro de titanio seleccionado y/o real puede tener un intervalo estrecho o un intervalo amplio. En algunas formas de realización, la distribución de tamaño de partícula (por ejemplo, distribución de tamaño de partícula promedio) puede tener más de un modo (bimodal, trimodal, etc.). En algunas formas de realización, el tamaño de partícula de diboruro de titanio está en el intervalo de aproximadamente 0.1 micrómetros a aproximadamente 0.5 micrómetros, aproximadamente 0.5 micrómetros a aproximadamente 1.5 micrómetros, o de aproximadamente 1.5 micrómetros a aproximadamente 4.5 micrómetros, o de aproximadamente 4.5 micrómetros a aproximadamente 6.5 micrómetros, o de aproximadamente 6.5 micrómetros a aproximadamente 9 micrómetros, o de aproximadamente 9 micrómetros a aproximadamente 12 micrómetros, o de aproximadamente 12 micrómetros a aproximadamente 15.0 micrómetros, o de aproximadamente 15 micrómetros a aproximadamente 18 micrómetros, o de aproximadamente 18 micrómetros a aproximadamente 20 micrómetros. En una forma de realización, la distribución del tamaño de partícula está en el intervalo de aproximadamente 0.5 micrómetros a aproximadamente 4 micrómetros, o de aproximadamente 4 micrómetros a aproximadamente 8 micrómetros, o de aproximadamente 8 micrómetros a aproximadamente 12 micrómetros, o de aproximadamente 12 micrómetros a aproximadamente 20 micrómetros. En algunas formas de realización, la distribución del tamaño de partícula está en el intervalo de aproximadamente 20 micrómetros a aproximadamente 30 micrómetros, o de aproximadamente 30 micrómetros a aproximadamente 40 micrómetros, o de aproximadamente 40 micrómetros a aproximadamente 50 micrómetros, de aproximadamente 50 micrómetros a aproximadamente 60 micrómetros o de aproximadamente 60 micrómetros a aproximadamente 70 micrómetros o de aproximadamente 70 micrómetros a aproximadamente 80 micrómetros, o más, según se desee. En una forma de realización, el tamaño de partícula de diboruro de titanio está en el intervalo de aproximadamente 0.1 micrómetros a aproximadamente 20 micrómetros. En algunas formas de realización, el tamaño de partícula de diboruro de titanio es inferior a aproximadamente un micrómetro. En otras formas de realización, el tamaño de partícula de diboruro de titanio no es mayor que aproximadamente 20 micrómetros, o no mayor que aproximadamente 30 micrómetros, o no mayor que aproximadamente 40 micrómetros, o no mayor que aproximadamente 50 micrómetros o no mayor que aproximadamente 60 micrómetros, o no mayor que aproximadamente 70 micrómetros, o no mayor que aproximadamente 80 micrómetros.

35 Como se usa en el presente documento, "azufre" significa un material que contiene azufre (por ejemplo, elemento (s) y/o compuesto (s) que contiene o incluye azufre). Ejemplos no limitativos de material que contiene azufre incluyen azufre elemental, sulfuro de hierro, sulfuro de zinc, sulfuro de cobre, sulfuro de níquel, sulfato de hierro, sulfato de zinc, sulfato de cobre, sulfato de níquel, sulfuro de cobre y hierro, entre otros aditivos de compuesto que contienen azufre, sulfuros metálicos y sulfatos metálicos. En algunas formas de realización, el material que contiene azufre puede incluirse en la reacción carbotérmica como un precursor o aditivo adicional.

45 Como se usa en el presente documento, "cantidad de azufre" se refiere a una cantidad de azufre, por ejemplo, un porcentaje en peso de azufre. Los ejemplos no limitantes incluyen: el porcentaje en peso o, alternativamente, el porcentaje en volumen de azufre presente en la mezcla precursora. En algunas formas de realización, el azufre existe como una impureza en uno o más reactivos de la mezcla precursora. Como ejemplos no limitantes, ciertas fuentes de carbono, catalizadores y/u otros materiales contienen azufre y, por lo tanto, contribuyen a la cantidad de azufre en la mezcla precursora. En otras formas de realización, el azufre puede ser un aditivo que se agrega a la mezcla precursora.

50 En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrodo (por ejemplo, un cátodo). El cátodo incluye un producto de polvo de diboruro de titanio, en donde el producto se forma a partir de un diboruro de titanio de tamaño de partícula promedio de no más de aproximadamente 6 micrómetros. En algunas formas de realización, el cátodo formado a partir de diboruro de titanio tiene propiedades que incluyen: conductividad eléctrica; dureza, resistencia, módulo elástico, resistencia a la erosión mecánica; resistencia a la abrasión, facilidad de tratamiento (por ejemplo, menor temperatura y presión debido a un menor tamaño de partícula).

60 En algunos casos, el azufre puede estar presente en la fuente de carbono como una impureza. Por ejemplo, el negro de humo puede contener aproximadamente 1.3% de azufre, el coque de petróleo calcinado puede contener aproximadamente 1.20% de azufre y el grafito sintético puede contener azufre en el intervalo de aproximadamente 0.0% a aproximadamente 0.1%. En algunas formas de realización, usar una fuente de carbono tal como grafito sintético con aproximadamente 0.008 % en peso de azufre se refiere a un material sin azufre o que no es de azufre. Por lo tanto, el azufre puede estar presente en cantidades variables en uno o más de los componentes de la presente divulgación.

65 En algunas formas de realización, puede no haber azufre presente en la mezcla precursora. En otras formas de realización, la cantidad de azufre dentro de la mezcla precursora (y/o en la fuente de carbono) es de al menos

- aproximadamente el 0.1%, o al menos aproximadamente el 0.2%, o al menos aproximadamente el 0.3%, o al menos aproximadamente el 0.4%, o al menos aproximadamente 0.5%, o al menos aproximadamente 0.6%, o al menos aproximadamente 0.7%, o al menos aproximadamente 0.8%, o al menos aproximadamente 0.9%, o al menos aproximadamente 1.0%, o al menos aproximadamente 2.0%, o al menos aproximadamente 4.0%, o al menos aproximadamente 6%, o al menos aproximadamente 8%, o al menos aproximadamente 10%, o al menos aproximadamente 15%. En otras formas de realización, la cantidad de azufre dentro de la mezcla precursora puede ser no mayor que aproximadamente 0.1%, o no mayor que aproximadamente 0.2%, o no mayor que aproximadamente 0.3%, o no mayor que aproximadamente 0.4%, o no mayor que aproximadamente 0.5%, o no mayor que aproximadamente 0.6%, o no mayor que aproximadamente 0.7%, o no mayor que aproximadamente 0.8%, o no mayor que aproximadamente 0.9%, o no mayor que aproximadamente 1.0%, o no mayor que aproximadamente 2.0%, o no mayor que aproximadamente 4.0%, o no mayor que 6%, o no mayor que aproximadamente 8%, o no mayor que aproximadamente 10%, o no mayor que aproximadamente 15%. En algunos casos, el contenido de azufre dentro de la mezcla precursora está en el intervalo de aproximadamente 0.0% a aproximadamente 0.1%, o de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 0.2%, o de aproximadamente 0.2% a aproximadamente 0.5%, o de aproximadamente 0.5% a aproximadamente 0.8%, o de aproximadamente 0.8% a aproximadamente 1.0%, o de aproximadamente 1.0% a aproximadamente 2.0%, o de aproximadamente 2.0% a aproximadamente 4.0%, o de aproximadamente 4% a aproximadamente 6%, o de aproximadamente 6% hasta aproximadamente 8% o desde aproximadamente 8% hasta aproximadamente 12%, o desde aproximadamente 12% hasta aproximadamente 15%, y similares. En algunas formas de realización, la fuente de azufre, así como la cantidad de azufre pueden afectar el producto final de diboruro de titanio. Como ejemplo no limitativo, cuando se usa sulfuro de hierro como fuente de azufre, se producen grandes aglomerados de diboruro de titanio y granos de hierro (por ejemplo, al menos aproximadamente 10 micrómetros), con un crecimiento de grano adicional presente en áreas localizadas que contienen, por ejemplo, el metal de hierro del sulfuro de hierro.
- Como se usa en el presente documento, "preparar" se refiere a la hechura de un material o producto. Como un ejemplo no limitativo, la preparación incluye hacer un producto de diboruro de titanio (es decir, preparar químicamente). En algunas formas de realización, la preparación de diboruro de titanio se realiza en una etapa de reacción.
- Como se usa en el presente documento, "reaccionar" se refiere a la combinación química de uno o más materiales en otro (por ejemplo, para formar un producto). Como ejemplo no limitativo, la reacción incluye hacer reaccionar químicamente la mezcla precursora a temperatura elevada, presión elevada o ambas. En una forma de realización, la reacción puede referirse a componentes que reaccionan de modo carbotérmico para formar un producto.
- Como se usa en el presente documento, "reacción carbotérmica" se refiere a una reacción que usa una combinación de calor y carbono. Como ejemplo no limitativo, el dióxido de titanio y el óxido bórico se pueden reducir con carbono para preparar diboruro de titanio y monóxido de carbono. En otro ejemplo no limitante, el dióxido de titanio y el ácido bórico pueden reaccionar con carbono para preparar diboruro de titanio, monóxido de carbono y agua. Se proporciona una discusión adicional de la reacción carbotérmica y la reacción relacionada adicional en la sección de Ejemplos que sigue.
- En algunas formas de realización, el procedimiento incluye además seleccionar una temperatura de reacción. Como un ejemplo no limitante, la temperatura de reacción es la temperatura a la que se completa la etapa de preparación (por ejemplo, hacer reaccionar para formar TiB₂). En algunas formas de realización, la etapa de reacción incluye además calentar la mezcla precursora. En algunas formas de realización, la temperatura de reacción es: al menos aproximadamente 1300 °C, al menos aproximadamente 1325 °C, al menos aproximadamente 1350 °C, al menos aproximadamente 1375 °C, al menos aproximadamente 1400 °C, al menos aproximadamente 1425 °C, al menos aproximadamente 1450 °C, al menos aproximadamente 1475 °C, al menos aproximadamente 1500 °C, al menos aproximadamente 1525 °C, al menos aproximadamente 1575 °C, al menos aproximadamente 1600 °C, al menos aproximadamente 1625 °C, al menos aproximadamente 1650 °C, al menos aproximadamente 1675 °C, al menos aproximadamente 1700 °C o más. En otras formas de realización, la temperatura de reacción es: no mayor que aproximadamente 1300 °C, no mayor que aproximadamente 1325 °C, no mayor que aproximadamente 1350 °C, no mayor que aproximadamente 1375 °C, no mayor que aproximadamente 1400 °C, no mayor que aproximadamente 1425 °C, no mayor que aproximadamente 1450 °C, no mayor que aproximadamente 1475 °C, no mayor que aproximadamente 1500 °C, no mayor que aproximadamente 1525 °C, no mayor que aproximadamente 1575 °C, no mayor que aproximadamente 1600 °C, no mayor que aproximadamente 1625 °C, no mayor que aproximadamente 1650 °C, no mayor que aproximadamente 1675 °C, no mayor que aproximadamente 1700 °C o inferior. En algunos casos, las mezclas pueden calentarse a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 1350 °C a aproximadamente 1375 °C, o de aproximadamente 1400 °C a aproximadamente 1450 °C, o de aproximadamente 1450 °C a aproximadamente 1500 °C, o de aproximadamente 1500 °C a aproximadamente 1550 °C, o de aproximadamente 1550 °C a aproximadamente 1600 °C, o de aproximadamente 1600 °C a aproximadamente 1650 °C, o de aproximadamente 1650 °C a aproximadamente 1700 °C. En algunas formas de realización, el procedimiento incluye además seleccionar un tiempo de remojo. Como se usa en el presente documento, "tiempo de remojo" (por ejemplo, "tiempo de permanencia") se refiere al tiempo en el que los materiales se dejan en contacto entre sí a una temperatura específica, durante un período de tiempo. Por ejemplo, el tiempo de remojo es la cantidad de tiempo que los precursores (en la mezcla de precursores) se mantienen a una temperatura específica (o dentro de un intervalo de

temperatura) e interactúan. En algunas formas de realización, el tiempo de remojo se selecciona, con base en al menos uno de: el tamaño de partícula de diboruro de titanio objetivo y/o una o más variables de procedimiento.

Ejemplos no limitativos de tiempos de remojo son: al menos aproximadamente 10 segundos, al menos aproximadamente un minuto, al menos aproximadamente 2 minutos, al menos aproximadamente 4 minutos, al menos aproximadamente 7 minutos, al menos aproximadamente 10 minutos, al menos aproximadamente 0.25 horas, al menos aproximadamente 0.5 horas, o al menos aproximadamente 1 hora, o al menos aproximadamente 2 horas, o al menos aproximadamente 3 horas, o al menos aproximadamente 4 horas, o al menos aproximadamente 6 horas, o al menos aproximadamente 8 horas, o al menos unas 10 horas. En otras formas de realización, la mezcla puede calentarse durante un período no mayor que aproximadamente 10 segundos, no mayor que aproximadamente 1 minuto, no mayor que aproximadamente 2 minutos, no mayor que aproximadamente 4 minutos, no mayor que aproximadamente 7 minutos, no mayor más de aproximadamente 10 minutos, no más de aproximadamente 0.25 horas, no más de aproximadamente 0.5 horas, o no más de aproximadamente 1 hora, o no más de aproximadamente 2 horas, o no más de aproximadamente 4 horas, o no más de aproximadamente 6 horas, o no mayor que aproximadamente 8 horas, o no mayor que aproximadamente 10 horas. En algunos casos, la mezcla puede calentarse durante un período en el intervalo de: de aproximadamente 0.10 horas a aproximadamente 0.5 horas o de aproximadamente 0.5 horas a aproximadamente 1 hora, o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 1.5 horas, o de aproximadamente 1.5 horas a aproximadamente 2 horas, o de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 3 horas, o de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 4 horas, o de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 6 horas, o de aproximadamente 6 horas a aproximadamente 7 horas, o de aproximadamente 8 horas a aproximadamente 9 horas, o de aproximadamente 9 horas a aproximadamente 10 horas, o más.

Como se usa en el presente documento, "mezcla precursora" se refiere a los componentes o materiales que se usan para hacer otro material o producto.

Como se usa en este documento, "corresponde" significa estar de acuerdo y/o conforme. Como ejemplo no limitativo, el producto de diboruro de titanio real puede tener un tamaño de partícula que corresponde al tamaño de partícula del producto de diboruro de titanio objetivo. En algunas formas de realización, corresponde incluye un tamaño de partícula promedio real que se puede usar de la misma manera con el mismo éxito y resultados que los pronosticados para el tamaño de partícula promedio objetivo. Como ejemplos no limitantes, un tamaño de partícula promedio real de diboruro de titanio puede ser idéntico al tamaño de partícula promedio objetivo, dentro de aproximadamente 0.01 micrómetros, o dentro de aproximadamente 0.05 micrómetros, o dentro de aproximadamente 0.1 micrómetros, o dentro de aproximadamente 0.25 micrómetros, o dentro de aproximadamente 0.4 micrómetros, o dentro de aproximadamente 0.5 micrómetros, o dentro de aproximadamente 0.7 micrómetros, o dentro de aproximadamente 0.8 micrómetros, o dentro de aproximadamente 0.9 micrómetros, o dentro de aproximadamente 1 micrómetro, o dentro de aproximadamente 1.5 micrómetros, o dentro de aproximadamente 2 micrómetros, o dentro de aproximadamente 3 micrómetros, o dentro de aproximadamente 4 micrómetros, y similares. Como ejemplos no limitativos, el producto de diboruro de titanio real puede tener un tamaño de partícula que esté dentro de al menos aproximadamente 5% del tamaño de partícula del producto de diboruro de titanio objetivo, dentro de al menos aproximadamente 10% del tamaño de partícula del producto de diboruro de titanio objetivo, dentro de al menos aproximadamente el 20% del tamaño de partícula del producto de diboruro de titanio objetivo, dentro de al menos aproximadamente el 50% del tamaño de partícula del producto de diboruro de titanio objetivo, dentro de al menos aproximadamente el 75% del tamaño de partícula del producto de diboruro de titanio objetivo, dentro de al menos aproximadamente el 100% del tamaño de partícula del producto de diboruro de titanio objetivo. Como ejemplo no limitativo, el PSD y/o el área de superficie del tamaño real de partículas de TiB_2 pueden superponerse completamente, o estar dentro de un porcentaje finito o intervalo del objetivo.

Como se usa en este documento, "fuente de titanio" se refiere al reactivo químico que proporciona el titanio al producto final de diboruro de titanio. Un ejemplo es, pero sin limitarse a: dióxido de titanio. Como se usa en este documento, "fuente de boro" se refiere al reactivo químico que proporciona el boro al producto final de diboruro de titanio. Los ejemplos no limitantes de fuentes de boro incluyen, pero no se limitan a: las fuentes de boro incluyen óxido bórico y/o ácido bórico. Como se usa en este documento, "fuente de carbono" se refiere al reactivo químico que proporciona el carbono a la reacción química para impulsar la preparación del producto final de diboruro de titanio. En algunas formas de realización, las fuentes de carbono pueden ser de origen natural, sintéticas o combinaciones de las mismas. Los ejemplos no limitantes de fuentes de carbono incluyen, pero no se limitan a: negro de humo, carbón sintético y coque de petróleo calcinado, por nombrar algunos.

En una forma de realización, el negro de humo se usa como fuente de carbono. El negro de humo puede ser producido por el craqueo de aceite de petróleo en los reactores y separado de los gases de combustión. En algunas formas de realización, el negro de humo puede proporcionar distribuciones finas de tamaño de partícula.

En una forma de realización, se usa grafito sintético como fuente de carbono. El grafito sintético puede prepararse mediante el tratamiento a alta temperatura de componentes de carbono amorfo (por ejemplo, alquitrán de hulla o coque de petróleo) en un intervalo de temperatura de grafitización de aproximadamente 2000 °C a aproximadamente 3000 °C, por lo que la alta temperatura es capaz de preparar un componente de carbono con bajas impurezas

En una forma de realización, se puede usar coque de petróleo calcinado como fuente de carbono. El coque de petróleo calcinado puede prepararse mediante polimerización mediante tratamiento térmico de materia prima a base de petróleo (por ejemplo, coque verde), con un tratamiento térmico adicional para eliminar compuestos volátiles.

En algunas formas de realización, la etapa de preparación incluye, antes de la etapa de reacción, preparar una mezcla precursora (por ejemplo, una forma aglomerada de una mezcla precursora combinada). En algunas formas de realización, la etapa de preparación incluye, por ejemplo, mezclar en un líquido la fuente de boro; la fuente de carbono la fuente de titanio y aditivos opcionales para formar una suspensión; y secar la suspensión para preparar la mezcla aglomerada. En una forma de realización, el secado incluye secado por pulverización.

Como se usa en el presente documento, "aglomeración" se refiere a partículas agrupadas o unidas entre sí en aglomerados. Por ejemplo, en el producto de diboruro de titanio, las partículas pueden aglomerarse juntas en grupos o masas más grandes, donde cada grupo tiene algún tipo de enlace o contacto entre una pluralidad de partículas. El producto de diboruro de titanio aglomerado puede tener pequeños vacíos o espacios entre granos individuales en el grupo o masa (por ejemplo, entre granos individuales).

En algunas formas de realización, la mezcla precursora incluye reactivos y aditivos opcionales. Como se usa en el presente documento, un "aditivo" se refiere a algo que se agrega para alterar o mejorar las propiedades y/o cualidades generales de un material. En algunas formas de realización, un aditivo se refiere a materiales usados junto con la mezcla precursora para mejorar la pureza, la PSD o el área de superficie del producto de diboruro de titanio. Los ejemplos no limitantes de aditivos incluyen: catalizadores, tensioactivos y líquidos que ayudan a impulsar la reacción hacia la finalización y/o limitar las reacciones secundarias indeseables. Pueden usarse líquidos como aditivos para la mezcla precursora para ayudar a la solubilización, suspensión y/o mezcla de uno o más de los precursores. En algunas formas de realización, los líquidos son reactivos, mientras que, en otras formas de realización, los líquidos no son reactivos. Los líquidos pueden incluir materiales orgánicos o inorgánicos. Se pueden usar líquidos ácidos, básicos o neutros. Como ejemplos no limitantes, el agua es uno de esos líquidos. En algunas formas de realización, se pueden usar catalizadores para conducir la reacción hacia productos intermedios y/o productos preferidos. Como ejemplos no limitantes, los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a: óxidos de metales de transición. En algunas formas de realización, los catalizadores pueden incluir, pero no se limitan a: óxido de hierro, óxido de níquel, óxido de cromo, óxido de manganeso, óxido de cobalto, óxido de vanadio y similares.

Los ejemplos no limitantes de mezcla incluyen: mezclado íntimo, mezclado completo, mezclado homogéneo, mezclado disperso y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos de procedimientos para mezclar incluyen: molienda en húmedo, secado por pulverización, molienda en seco, aglomeración en seco, aglomeración en húmedo, compactación por rodillos y combinaciones de los mismos.

Como se usa en el presente documento, "tensioactivo" se refiere a un material que promueve la mezcla. Los tensioactivos se pueden usar con o sin otros aditivos de mezcla (p. ej., pero sin limitarse a líquidos) para promover la dispersión de precursores y aumentar el contacto entre uno o más reactivos. Como ejemplo no limitativo, se puede agregar un surfactante a la mezcla precursora para reducir la tensión superficial entre el líquido, lo que le permite penetrar en los sólidos para su dispersión y/o mezcla.

En algunas formas de realización, el procedimiento incluye la des-aglomeración del producto de diboruro de titanio real para eliminar una pluralidad de aglomeraciones en el producto de diboruro de titanio. Por ejemplo, la des-aglomeración puede incluir la molienda del producto de diboruro de titanio durante un período de tiempo basado en la cantidad de azufre en la mezcla precursora. Como se usa en el presente documento, "des-aglomeración" se refiere a la separación de partículas que se agrupan o unen en una aglomeración. En algunas formas de realización, la des-aglomeración se completa mediante molienda. Los ejemplos no limitantes de des-aglomeración incluyen, por ejemplo, procedimientos de desmenuzado conocidos en la técnica, molienda, ultrasonidos, molienda por chorro y combinaciones de los mismos.

Como se usa en este documento, "molienda" se refiere a un procedimiento que reduce el tamaño de un material. Por ejemplo, la molienda se puede usar en el producto de diboruro de titanio para eliminar las aglomeraciones, mientras se mantienen los tamaños de partícula de diboruro de titanio (por ejemplo, se rompen grupos de partículas mientras las partículas permanecen intactas).

En algunas formas de realización, el procedimiento incluye dirigir una etapa de gas inerte a través del reactor a un caudal. Por ejemplo, el caudal puede seleccionarse y basarse en al menos uno de: el tamaño de partícula promedio objetivo, una o más variables de procedimiento (es decir, cantidad de azufre, tiempo de remojo, temperatura de reacción), volumen / tamaño del reactor, configuración del reactor, y combinaciones de los mismos.

Como se usa en el presente documento, "dirigir" se refiere a hacer fluir un gas inerte a través del reactor (por ejemplo, dentro y fuera del reactor) para mantener las condiciones ideales de reacción. Un ejemplo no limitante de dirigir es hacer fluir un gas inerte a través del reactor a un caudal de L/minuto. El caudal puede ajustarse, por ejemplo, para acomodar reactores de diversos tamaños y/o cantidades variables de azufre presentes en la mezcla precursora.

Como se usa en el presente documento, "gas inerte" se refiere a un gas no reactivo. Como ejemplo no limitativo, el gas inerte puede ser un gas noble u otro gas que evite las reacciones atmosféricas con reactivos químicos. En una forma de realización, el gas inerte cubre la mezcla precursora y evita, reduce y/o elimina reacciones secundarias no deseables. Por ejemplo, el gas inerte puede eliminar del reactor especies intermedias no deseables o componentes mineralizantes para impulsar la preparación de un producto de diboruro de titanio de alta pureza. Algunos ejemplos del gas inerte incluyen, pero no se limitan a, argón, helio y neón.

En algunas formas de realización, el caudal de la atmósfera inerte puede ser, pero no se limita a: al menos aproximadamente 0.25 litros por minuto, o al menos aproximadamente 0.5 litros por minuto, o al menos aproximadamente 1.0 litros por minuto, o al menos aproximadamente 2.0 litros por minuto, o al menos aproximadamente 3.0 litros por minuto, o al menos aproximadamente 4.0 litros por minuto, o al menos aproximadamente 5 litros por minuto, o al menos aproximadamente 7 litros por minuto, o al menos aproximadamente 10 litros por minuto, o al menos aproximadamente 12 litros por minuto, o al menos aproximadamente 15 litros por minuto, o al menos aproximadamente 20 litros por minuto. En otras formas de realización, el caudal puede ser no mayor a aproximadamente 20 litros por minuto, no mayor que aproximadamente 15 litros por minuto; no mayor que aproximadamente 12 litros por minuto; no mayor que aproximadamente 10 litros por minuto, no mayor que aproximadamente 7 litros por minuto, no mayor que aproximadamente 5.0 litros por minuto, o no mayor que aproximadamente 3.5 litros por minuto, o no mayor que aproximadamente 2.5 litros por minuto, o no mayor que aproximadamente 1.5 litros por minuto, o no mayor que aproximadamente 1.0 litros por minuto, o no mayor que aproximadamente 0.5 litros por minuto, o no mayor que aproximadamente 0.25 litros por minuto. En algunos casos, el caudal puede estar en el intervalo de aproximadamente 0.25 litros por minuto a aproximadamente 0.5 litros por minuto, o de aproximadamente 0.5 litros por minuto a aproximadamente 1.0 litros por minuto, o de aproximadamente 1.0 litro por minuto a aproximadamente 2.0 litros por minuto, o de aproximadamente 2.0 litros por minuto a aproximadamente 4.0 litros por minuto, o de aproximadamente 4.0 litros por minuto a aproximadamente 8.0 litros por minuto, o de aproximadamente 8.0 litros por minuto a aproximadamente 12.0 litros por minuto, o de aproximadamente 12.0 litros por minuto a aproximadamente 20.0 litros por minuto. En algunos casos, el caudal también puede denominarse velocidad de purga. El caudal de gas inerte puede variar en función del tamaño del reactor y la configuración del reactor.

En algunas formas de realización, para un tamaño de cristalito promedio grande (por ejemplo, tamaño de partícula promedio), las variables de procedimiento pueden modificarse de la siguiente manera: aumentar la cantidad de azufre, aumentar el tiempo de reacción, aumentar el tiempo de remojo y/o disminuir el caudal del inerte gas. En otras formas de realización, para un tamaño de cristalito promedio más fino (por ejemplo, más pequeño) (por ejemplo, tamaño de partícula promedio), se puede usar una pequeña cantidad de azufre, un tiempo de remojo más bajo, una temperatura más baja y/o un caudal aumentado.

El procedimiento puede incluir hacer partículas de diboruro de titanio. En algunas formas de realización, las partículas de diboruro de titanio que son de tamaño pequeño pueden ser fáciles de tratar y requieren una temperatura y una presión más bajas para la fabricación (por ejemplo, la conversión en productos en polvo de diboruro de titanio y otro material de diboruro de titanio) que las partículas de diboruro de titanio de mayor tamaño. En algunas formas de realización, algunos materiales de diboruro de titanio con diferentes tamaños de partículas pueden producir productos de diboruro de titanio que tienen diferentes propiedades químicas, físicas y eléctricas que incluyen, por ejemplo: dureza, resistencia, módulo elástico, resistencia a la abrasión y conductividad, entre otros.

Con referencia a la FIG. 1, se representa un diagrama de flujo para una forma de realización de un procedimiento 100. El procedimiento incluye la etapa de seleccionar 110 un tamaño de partícula promedio objetivo. En algunas formas de realización, el tamaño de partícula promedio objetivo puede ser un tamaño de partícula o intervalo requerido para una aplicación particular, que incluye diboruro de titanio que es sinterizable, prensable en caliente o tratable de otro modo para aplicaciones de celdas de electrólisis, que incluyen, por ejemplo, electrodos. A continuación, el procedimiento comprende seleccionar una cantidad de azufre 120. En algunas formas de realización, la cantidad de azufre en la mezcla precursora corresponde a la fuente de carbono, ya que el azufre está presente como una impureza en algunas fuentes de carbono. En otras formas de realización, la cantidad de azufre seleccionada se agrega directamente a la mezcla precursora. En algunas formas de realización, se ha encontrado que la cantidad de azufre en la mezcla precursora tiene un efecto directo en el tamaño de partícula de diboruro de titanio. El procedimiento comprende además la etapa de preparar un producto real de diboruro de titanio. En algunas formas de realización, la selección de un tamaño de partícula promedio objetivo y la selección de una cantidad de azufre se pueden combinar, por ejemplo, determinando una relación empírica directa entre la cantidad de azufre, el tamaño de partícula de diboruro de titanio resultante y/u otras variables de reacción relevantes (por ejemplo, caudal de gas inerte, estequiometría, catalizador (es), tiempo de remojo, temperatura y/o tratamiento del producto, por nombrar algunos).

Con referencia a la FIG. 2, las etapas se representan como diversas etapas adicionales representadas como un subconjunto de la etapa de preparación 130. En otras formas de realización, los procedimientos descritos incluyen una o más de estas etapas adicionales. Con referencia a la FIG. 2, la etapa de preparación 130 incluye, además: mezclar para formar una suspensión / suspensión 140; secar la suspensión para formar una mezcla precursora 150; remojar

la mezcla precursora 160; calentar la mezcla precursora a una temperatura 170; y/o des-aglomerar el producto de diboruro de titanio en partículas individuales de diboruro de titanio 180; y combinaciones de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

5 FIG. 1 es un diagrama de flujo que representa una forma de realización de un procedimiento de la presente divulgación.

FIG. 2 es una forma de realización de un diagrama de flujo de procedimiento para la preparación química de diboruro de titanio.

10 FIG.3 es un diagrama de una forma de realización de un reactor que puede usarse de acuerdo con las realizaciones de la presente divulgación.

15 FIG. 4 es una micrografía SEM del producto de diboruro de titanio que resulta cuando se usa negro de humo como fuente de carbono de acuerdo con el procedimiento representado en la FIG. 1)

FIG. 5 es una micrografía SEM del producto de diboruro de titanio que resulta cuando se usa grafito sintético como fuente de carbono de acuerdo con el procedimiento representado en la FIG. 1)

20 FIG. 6 es una micrografía SEM del producto de diboruro de titanio que resulta cuando se usa coque de petróleo calcinado como fuente de carbono de acuerdo con el procedimiento representado en la FIG. 1)

25 FIG. 7A-7E son imágenes SEM (micrografías), que representan un aumento en el tamaño de partícula de diboruro de titanio a medida que aumenta la cantidad de azufre presente en la mezcla precursora (de 0% de S a 4% de S medido en la fuente de carbono de la mezcla precursora) .

FIG. 8A-8E son imágenes SEM (micrografías), que representan las muestras de la FIG. 7A a 7E, después de pasar por una etapa de des-aglomeración (es decir, molienda). El tiempo de molienda para estas muestras está en el intervalo de aproximadamente 0.25 minutos a 10 minutos.

30 FIG. 9 es un cuadro que representa la distribución del tamaño de partícula D50 frente al nivel de azufre agregado a la fuente de carbono para muestras de "tamaño real" (por ejemplo, después de la molienda/des-aglomeración) y muestras "tal como se calinan" (por ejemplo, como reaccionaron, posiblemente incluyendo aglomeraciones)

35 FIG. 10 es un gráfico que representa curvas de molienda de partículas de diboruro de titanio a partir de producto de diboruro de titanio sintetizado con una fuente de carbono que contiene aproximadamente 4% de azufre a dos velocidades diferentes de purga de gas inerte: 1 L/min y 4 L/min.

40 FIG. 11A y 11B son imágenes SEM de los productos de diboruro de titanio obtenidos a una tasa de purga de argón de 1 L/min (figura 11A) y una tasa de purga de argón de 4 L/min (figura 11B), que representan el diferente tamaño y morfología de las partículas resultantes de diboruro de titanio

45 FIG. 12 es un cuadro que representa el cambio en el área de superficie y PSD D50 a medida que cambia la cantidad de azufre presente en la fuente de carbono.

FIG. 13 es un gráfico que muestra el cambio en el área de superficie y PSD D50 a medida que la cantidad de azufre presente en la fuente de carbono cambia con una línea de tendencia.

50 FIG. 14 es un gráfico que representa la PSD D50 a medida que aumenta la temperatura (temperatura de reacción) (representada para cuatro tiempos de remojo diferentes).

FIG. 15 es un gráfico que representa la PSD D50 a medida que aumenta la temperatura (temperatura de reacción) (trazada para cuatro tiempos de remojo diferentes), con líneas de tendencia agregadas a cada una de las líneas.

55 FIG. 16 es un gráfico que representa el cambio en la distribución del tamaño de partícula promedio a medida que aumenta el tiempo de remojo (trazado para tres temperaturas de reacción).

FIG. 17 es un gráfico que muestra el cambio en la distribución del tamaño de partícula promedio a medida que aumenta el tiempo de remojo (trazado para tres temperaturas de reacción) con líneas de tendencia agregadas.

60 FIG. 18 es un cuadro que representa el área de la superficie frente a la temperatura durante cuatro tiempos de remojo diferentes.

65 FIG. 19 es un cuadro que representa el área de la superficie frente al tiempo de remojo para tres temperaturas diferentes.

FIG. 20A-F son micrografías SEM que representan los tamaños de partícula del producto de diboruro de titanio obtenido de las reacciones completadas con dos tiempos de remojo (0.5 h y 4 h) a tres temperaturas de remojo diferentes (1475 °C, 1500 °C y 1600 °C).

- 5 FIG. 21A-21D son micrografías SEM que representan el tamaño de partícula del producto de diboruro de titanio obtenido a dos caudales de argón diferentes y con diferentes fuentes de carbono. FIG. 21A representa un caudal de 0.25 L/min con contenido bajo o nulo de azufre en la fuente de carbono (es decir, grafito sintético). FIG. 21B representa un caudal de 3,0 L/min sin azufre presente en la fuente de carbono (es decir, grafito sintético). FIG. 21C representa un caudal de 0.25 L/min con azufre presente en la fuente de carbono (es decir, negro de humo). FIG. 21D representa un caudal de 3,0 L/min con azufre presente en la fuente de carbono (es decir, negro de humo).

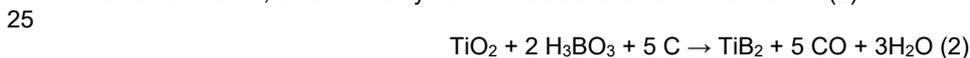
Descripción detallada

Reducción carbotérmica y reacciones relacionadas:

- 15 La reducción carbotérmica es un procedimiento de síntesis en estado sólido para hacer TiB₂, que utiliza una fuente de carbono para reducir los óxidos de boro y titanio a temperaturas superiores a 1350 °C (por ejemplo, 1375 °C. En algunas formas de realización, las partículas de diboruro de titanio pueden prepararse por reducción carbotérmica de dióxido de titanio, óxido bórico y carbono de acuerdo con la ecuación (1).



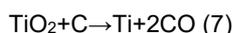
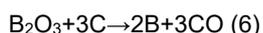
- En una forma de realización, las partículas de diboruro de titanio se pueden preparar por reacción carbotérmica de dióxido de titanio, ácido bórico y carbono de acuerdo con la ecuación (2).



- En una forma de realización, el ácido bórico puede convertirse en óxido bórico y agua a temperaturas más altas de acuerdo con la ecuación (3).



- En algunas formas de realización, se pueden preparar cantidades variables de partículas de diboruro de titanio dependiendo de la cantidad de precursores y porcentajes de rendimiento. Algunas reacciones químicas relacionadas que pueden ocurrir en la reducción carbotérmica son las siguientes, referenciadas como Ecuación (4) - (7):



- 45 Con referencia a la FIG. 3, se representa una forma de realización de un reactor 10 que puede usarse en la etapa de preparación. En algunas formas de realización, el reactor 10 es un recipiente reactor de grafito. En algunas formas de realización, el reactor 10 puede tener más de una cámara, por ejemplo, una cámara superior 28 y una cámara inferior 26, donde las cámaras están separadas por una placa separadora perforada 12. Por ejemplo, la cámara inferior puede tener medios no reactivos 14 que pueden ayudar a calentar un gas inerte y/o dispersar calor a través de la placa separadora perforada 12 hacia la cámara superior. Por ejemplo, los medios pueden incluir bolas de dispersión (es decir, bolas de alúmina, por ejemplo, ~ 5 mm). En algunas formas de realización, el gas inerte (representado como la flecha 20 que ingresa a la cámara inferior) se alimenta a través de una entrada 14 en la cámara inferior 26, se filtra a través de la placa separadora perforada 12 y sale del reactor 10 a través de un respiradero 18 ubicado en la parte superior cámara. En algunas formas de realización, la mezcla precursora 26 se coloca en la cámara superior 28, de modo que el calor y el gas inerte harán reaccionar la mezcla precursora 26 para formar el producto de diboruro de titanio. En algunas formas de realización, el reactor 10 (y/o el procedimiento de reacción) se controla con termopares, por ejemplo, un par térmico interno 24 y/o un termopar externo 22. En algunas formas de realización, se pueden colocar equipos de monitoreo y/o termopares adicionales en todo el reactor 10.

60 Ejemplos

Ejemplo 1: síntesis de TiB₂

- 65 Para el precursor, óxido de boro (Alfa Aesar, Ward Hill, Ma), dióxido de titanio (Kerr-McGee, Oklahoma City, Ok.) y negro de humo Raven 410 (Columbian Chemicals, Marietta, Georgia) con óxido de hierro como catalizador 0.25 % en peso (Elementis Pigments, Easton, Pa) fueron elegidos como materiales de partida. Con el fin de obtener una mezcla

a escala submicrométrica y para superar los límites de difusión, los reactivos se des-aglomeraron y se mezclaron con agua como medio dispersante en un molino Attritor de eje vertical de 4L (Union Process, Akron, OH) con medio de circonio de 5 mm de diámetro durante 15 minutos 1 mol de TiO_2 ; 1.12 moles de B_2O_3 ; y 5.12 moles de carbono y 3 moles de agua, el agua promovió la formación de ácido bórico, que se eliminó al calentar. También se añadió un tensioactivo, Tamol 731A (Rhom & Haas, Filadelfia, Pa), para mantener una baja viscosidad en la suspensión. El calor de la reacción de hidratación con óxido de boro y agua se disipó del molino usando agua de refrigeración sin contacto.

La suspensión resultante se secó por pulverización (Niro, Columbia, MD) para eliminar el agua no unida. Se produjo un polvo esférico de flujo libre. Para evitar que el polvo se fluidificara en el reactor, el polvo se aglomeraba en bolas mezclando el polvo y 18% en peso de agua desionizada (como aglutinante) en un mezclador Eirich (Eirich Machines, Chicago, IL) usando una baja velocidad de agitación (770 RPM) y una baja velocidad de rotación de la bandeja (314 RPM) durante un total de 15 minutos. Los aglomerados de 3-5 mm resultantes se secaron a 75 °C durante 24 horas (en aire). Se produjo una mezcla aglomerada de precursor de TiB_2 . El análisis gravimétrico térmico (Netzsch, Burlington, MA) a 1739K en argón se realizó en los materiales precursores de TiB_2 para estimar la pérdida de peso en el reactor.

Se construyó un reactor de crisol de grafito de 50 mm de diámetro por 50 mm de altura y se insertó en un horno tubular equipado con un tubo de alúmina de 75 mm de diámetro (véase, por ejemplo, la figura 3). Había un fondo falso perforado en el reactor para permitir que el argón se purgara a través del precursor de TiB_2 . El argón se purgó a una velocidad de 0.5 l/min. El espacio debajo del fondo falso perforado se llenó con bolas de alúmina de 5 mm para ayudar a calentar y dispersar el gas antes de que entrara en la cámara de reacción. Se colocaron termopares en el centro del lecho de reacción y fuera de la carcasa del reactor.

El reactor calentó los materiales precursores de TiB_2 para hacer reaccionar la mezcla precursora. La temperatura del horno tubular se incrementó lentamente para acomodar la fusión del ácido bórico a 0.5 °C/min hasta que se alcanzó una temperatura de 450 °C. Después de un remojo de 30 minutos (es decir, de mantener) a 450 °C, la temperatura se incrementó a 5 °C/min a 1500 °C. Esta temperatura se mantuvo durante 120 minutos. Se usó una velocidad de enfriamiento de 1 °C/min hasta 750 °C para evitar el choque térmico del equipo del horno.

La torta de material reaccionado se retiró del crisol y se trituró en polvo en un molino de carburo de tungsteno (Spex M8000, Metuchen, NJ). Se confirmó que el producto resultante era TiB_2 mediante análisis de fase de difracción de rayos X (Phillips, Países Bajos).

Ejemplo 2: efectos del azufre en la fuente de carbono

El siguiente experimento se realizó para determinar el efecto de diversas fuentes de carbono en las propiedades del polvo de diboruro de titanio resultante. La Tabla 1 enumera los fabricantes, grados y análisis de trazas de las fuentes de carbono. En todos los casos se utiliza ICP (plasma acoplado inductivamente) para el análisis de trazas, excepto el azufre, que utiliza el procedimiento de combustión de LECO.

Tabla 1. Fuente de carbono y análisis de trazas

Fuente de carbono		Análisis de trazas (%)							
Fabricante	Grado	Al	Na	Si	Fe	Ca	Ni	Cr	S
Columbian Chemicals	Raven 410 Negro de humo	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	< 0.005	< 0.005	1.3
Asbury Carbon, Inc.	A99 Grafito sintético	0.02	<0.01	0.04	0.24	0.02	< 0.005	< 0.005	0.008
Asbury Carbon, Inc.	4023 Coque de petróleo calcinado	0.006	0.02	0.02	0.19	0.03	0.05	0.02	1.2

El diboruro de titanio se sintetizó de acuerdo con el Ejemplo 1 usando fuentes de carbono representadas en la Tabla 1. En este caso, los precursores pueden mezclarse en un reactor de crisol de grafito de 100 mm de diámetro por 90 mm de altura insertado en un horno de tubo calentado eléctricamente. El horno puede equiparse con un tubo de alúmina de 150 mm de diámetro por 1200 mm. El caudal de argón se ajustó a 1 L/min. El material reaccionado puede retirarse del crisol y molerse ligeramente para romper la torta de polvo resultante usando bolas de carburo de tungsteno de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 mm y un molino de molienda de carburo de tungsteno (Spex M8000, Metuchen, NJ). Cada producto fue analizado, incluyendo: SEM (Aspex Instruments, Delmont, PA), área de superficie (procedimiento BET, Horiba Instruments, Irvine, CA) y análisis de tamaño de partículas (Malvern Instruments, Southborough, MA). El producto TiB_2 resultante se confirmó mediante difracción de rayos X para el análisis de fase.

Las propiedades físicas y químicas de los polvos de diboruro de titanio resultantes que utilizan tres fuentes de carbono diferentes se proporcionan a continuación en la Tabla 2, junto con la información de distribución del tamaño de partícula resultante y las correspondientes micrografías SEM. Los valores de PSD informados en la Tabla 2 pueden no reflejar el tamaño de partícula real debido a la aglomeración.

Tabla 2. Fuentes de carbono y propiedades de TiB₂ resultantes

Muestra	Fuente de carbono	Área de superficie(m ² /g)	PSD D10 / D50 / D90 (micrómetro)	SEM micrografía
1	Raven 410 Negro de humo	0.96	2.40 / 5.63 / 14.27	FIG. 4
2	Asbury A99 Grafito sintético	1.27	1.82 / 6.38 / 18.92	FIG. 5
3	Asbury 4023 Coque de petróleo calcinado	1.10	2.61 / 5.95 / 12.94	FIG. 6

5 FIG. 4-6 son micrografías SEM de partículas de diboruro de titanio preparadas de acuerdo con el flujo del procedimiento descrito anteriormente usando tres fuentes de carbono diferentes.

10 FIG. 4 es la imagen SEM de las partículas de diboruro de titanio cuando se utiliza el negro de humo Raven 410 (Columbian Chemicals, Marietta, GA) como fuente de carbono. En este ejemplo, el negro de humo tiene una cantidad de azufre de aproximadamente 1.30%. Además, el tamaño de partícula promedio (PSD D50) de las partículas de diboruro de titanio reales está en el intervalo de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 6 micrómetros.

15 FIG. 5 es la imagen SEM de polvos de diboruro de titanio cuando se usa grafito sintético Asbury A99 (Asbury Carbon Inc., Asbury, NJ) como fuente de carbono de acuerdo con el procedimiento representado en la FIG. 1) En este ejemplo, el grafito sintético Asbury A99 tiene un nivel de azufre de no más de aproximadamente 0.008%. Además, el tamaño medio de partícula de diboruro de titanio está en el intervalo de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 2 micrómetros. Esto se hará más evidente en las figuras y debates posteriores.

20 FIG. 6 es la imagen SEM de polvos de diboruro de titanio cuando se usa el coque de petróleo calcinado Asbury 4023 (Asbury Carbon Inc., Asbury, NJ) como fuente de carbono. En este ejemplo, el coque de petróleo calcinado Asbury 4023 tiene un nivel de azufre de aproximadamente 1.20%. Además, el tamaño medio de partícula (D50) de las partículas de diboruro de titanio está en el intervalo de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 6 micrómetros.

25 Como se puede ver en la Tabla 2 y las micrografías SEM en las Figs. 4-6, pueden observarse diferencias en la morfología de las partículas entre los polvos de diboruro de titanio hechos con grafito sintético (figura 5) frente a los polvos de diboruro de titanio hechos con coque de petróleo calcinado (figura 6) o negro de humo (figura 4). La fuente de carbono de grafito sintético incluye una pluralidad de redes puenteadas de partículas finas de diboruro de titanio (el análisis SEM sugiere que los tamaños promedio de cristalitas son del orden de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 2 micrómetros). Por el contrario, las fuentes de negro de humo y carbón de coque de petróleo calcinado tienen geometrías similares a placas con tamaños de partículas D50 similares de aproximadamente 5.6 micrómetros y aproximadamente 5.9 micrómetros, respectivamente. No se observan aglomeraciones en las micrografías SEM para estas muestras.

35 El análisis de difracción de rayos X (XRD) del producto de diboruro de titanio mostró que el diboruro de titanio (TiB₂) es el componente principal con trazas de óxidos de titanio (Ti_xO_y). En muestras con grafito sintético y carbono de petróleo calcinado como fuente de carbono, la XRD mostró diboruro de titanio como la fase principal con trazas de borato de titanio (TiBO₃). En algunos casos, el borato de titanio puede ser un producto intermedio que ocurre en un procedimiento de reducción carbotérmica incompleta, como se describe en las ecuaciones (1) y (2). Además, el análisis de carbono y oxígeno mostró que todas las muestras contenían cantidades similares de material sin reaccionar,

45 Se mostró que las partículas de diboruro de titanio preparadas con una cantidad baja o nula de azufre (por ejemplo, sustancialmente libre de azufre) tienen tamaños de partícula promedio más pequeños, aunque estos productos de diboruro de titanio tienen alguna aglomeración presente. Además, se muestra que las partículas de diboruro de titanio preparadas con una mayor cantidad de azufre en la fuente de carbono (por ejemplo, negro de humo, coque de petróleo calcinado) tienen tamaños de partículas de diboruro de titanio más grandes. Sin vincularse a un solo mecanismo o teoría, una explicación es que ocurre un mecanismo de mineralización y/o difusión de vapor (o superficie) con el azufre presente en la fuente de carbono.

50 Ejemplo 3: efecto del azufre en la morfología del polvo

55 Este experimento se realizó para evaluar el efecto del azufre en la morfología del polvo de diboruro de titanio resultante (por ejemplo, tamaño de grano). En estos casos, se puede agregar azufre en cantidades iguales a aproximadamente 0.5%, o aproximadamente 1.0%, o aproximadamente 2.0%, o aproximadamente 4.0%, como porcentaje de azufre en peso al carbono. También había una muestra de control que no tenía adición de azufre. Ácido bórico (US Borax, Boron, CA), dióxido de titanio (Kerr-McGee, Oklahoma City, Oklahoma) y grafito sintético (Asbury Carbons, Asbury, NJ) con óxido de hierro como catalizador (Elementis Pigments, Easton, Pa) y el azufre (Fisher Scientific, Pittsburgh, Pa) se mezclaron usando el procedimiento mencionado anteriormente del Ejemplo 1. Las composiciones para este experimento se enumeran en la Tabla 3. El argón se purgó a través del reactor a una velocidad de 1 L/min.

60

5 Para la muestra 1, no se incluyeron aditivos de azufre adicionales con la mezcla precursora. Para las muestras 2-5, se añadieron aditivos de azufre adicionales (por ejemplo, azufre precipitado) a los precursores de acuerdo con los porcentajes proporcionados a continuación en la Tabla 3, junto con la información de distribución del tamaño de partícula resultante y las correspondientes micrografías SEM.

Tabla 3. Correlación de contenido de azufre y tamaño de partícula de diboruro de titanio.

Muestra	% de azufre agregado a carbono	PSD D10 / D50 / D90 como se hizo reaccionar (micrómetro)	Desaglomerado PSD D10 / D50 / D90 (micrómetro)	SEM micrografía
1	0.0	1.51 / 4.55 / 12.45	0.78 / 1.45 / 2.69	FIG. 7A / FIG. 8A
2	0.5	2.22 / 6.20 / 15.58	1.65 / 4.41 / 11.34	FIG. 7B / FIG. 8B
3	1.0	3.31 / 7.99 / 17.31	2.51 / 6.51 / 13.92	FIG. 7C / FIG. 8C
4	2.0	4.04 / 9.13 / 19.28	4.04 / 9.13 / 19.28	FIG. 7D / FIG. 8D
5	4.0	4.54 / 9.56 / 18.54	4.54 / 9.56 / 18.54	FIG. 7E / FIG. 8E

10 Con base en los resultados en la Tabla 3 y las micrografías SEM de la FIG. 7A-7E, el aumento del contenido de azufre conduce a un aumento en el tamaño de partícula de diboruro de titanio. Por ejemplo, una muestra con cero aditivos de azufre adicionales produjo un PSD D50, tal como se hizo reaccionar, de aproximadamente 4.55 micrómetros y, en general, granos aglomerados más pequeños (ver Figura 7A), mientras que una muestra con aproximadamente 4.0% de aditivo de azufre produjo un PSD D50, tal como se hizo reaccionar, de aproximadamente 9.56 micrómetros y granos
15 generalmente más grandes (véase la figura 7E).

El examen de las micrografías SEM de la FIG. 7A-7E sugieren que el tamaño de partícula de los polvos de diboruro de titanio resultantes aumentó de tamaño a medida que aumentaba el nivel de azufre. En otro caso, para correlacionar mejor el aumento de tamaño con el nivel de azufre agregado al sistema, puede ser necesario cuantificar con precisión
20 el tamaño de las partículas de diboruro de titanio (cristales).

Las redes de aglomerado presentan un problema para el analizador de tamaño de partícula ya que los cristallitos reales están unidos y el analizador puede verlos como una partícula mucho más grande. Se utiliza un paso de molienda /des-aglomeración para romper las redes puenteadas de partículas. Desafortunadamente, este paso de des-aglomeración puede comenzar a romper las partículas en forma de placa más grandes presentes en las muestras con niveles más altos de azufre, si no se utilizan los procedimientos adecuados. Por lo tanto, un tiempo de molienda prescrito no funcionará para todo el conjunto de muestras. Los procedimientos de molienda /des-aglomeración se desarrollaron para romper las redes puenteadas de partículas de diboruro de titanio mientras se mantiene el tamaño de partícula. En este caso, el tiempo para la molienda/des-aglomeración de las partículas puede variar.
25

Las micrografías SEM de la FIG. 8A-8E muestran los polvos de diboruro de titanio correspondientes después de haber sido tratados en una etapa de molienda/des-aglomeración. La etapa de molienda adicional puede ser necesaria para asegurar la separación de los aglomerados duros que se hayan formado durante el procedimiento de síntesis. La etapa de molienda incluye el uso de un recipiente de carburo de tungsteno de 100 ml y bolas de acero endurecido de 3 mm que ocupan aproximadamente el 50% del volumen del recipiente. El molino contiene aproximadamente 6 gramos de polvo de diboruro de titanio del reactor y puede agitarse durante un período de aproximadamente 0.25 minutos, o aproximadamente 0.5 minutos, o aproximadamente 2 minutos, o aproximadamente 5 minutos, o aproximadamente 7 minutos, o aproximadamente 10 minutos usando un molino Spex 8000M. El análisis SEM puede usarse para confirmar la des-aglomeración y la presencia de partículas fracturadas por la acción de molienda junto con el análisis del tamaño de partícula por difracción láser en cada intervalo de tiempo. El tiempo de molienda puede estar en el intervalo de aproximadamente 0.25 minutos a 10 minutos, o más, dependiendo del tamaño de partícula.
30
35
40

El análisis SEM de los polvos de diboruro de titanio de cada intervalo de molienda muestra que las redes puenteadas de partículas de diboruro de titanio pueden eliminarse después de 10 minutos para la muestra 1 con un tamaño de cristalito D50 medido de aproximadamente 1,45 micrómetros. La muestra 2 puede requerir hasta 30 segundos para estar libre de aglomerados o partículas puenteadas. La muestra 3 presentaba partículas isomorfas y similares a placas, con un tiempo de molienda reducido a 15 segundos debido a la dificultad de des-aglomerar sin fracturar plaquetas más grandes. Las muestras 4 y 5 no mostraron aglomeración después de triturar tortas de polvo que se hicieron reaccionar, con el tamaño de partícula hecho reaccionar que se informa como el tamaño de partícula molido del polvo, tal como se representa en la Tabla 3.
45
50

FIG. 9 es un gráfico del tamaño de partícula D50 frente al nivel de azufre agregado al carbono para muestras calcinadas y muestras de "tamaño real", que se han sometido a una etapa de molienda/des-aglomeración como se discutió anteriormente. Como se muestra, el gráfico muestra alguna diferencia entre el tamaño aglomerado medido y el "tamaño real" medido de los cristalitas para muestras que contienen niveles de azufre relativamente bajos (por ejemplo, a aproximadamente 0% de azufre, aproximadamente 4.5 micrómetros para calcinado versus aproximadamente 1.45 micrómetros para molido; a aproximadamente 0.5% de azufre, aproximadamente 6.2 micrómetros para calcinado frente a aproximadamente 4.41 micrómetros para molido; a aproximadamente 1% de azufre, aproximadamente 8 micrómetros para calcinado frente a aproximadamente 6,51 micrómetros para molido). Para aproximadamente 2% de azufre y aproximadamente 4% de azufre, los tamaños de partícula D50 son sustancialmente similares tanto para calcinados como molidos a aproximadamente 9.13 micrómetros y aproximadamente 9.56 micrómetros, respectivamente.

FIG. 12 es un cuadro que representa el cambio en el área de superficie y PSD D50 a medida que cambia la cantidad de azufre presente en la fuente de carbono. A medida que el área superficial disminuye de aproximadamente 1.3 a aproximadamente 0.8, el D50 aumenta de aproximadamente 4.5 a aproximadamente 9.6 (micrómetros). Sin vincularse a un solo mecanismo o teoría, una posible explicación es que a medida que la cantidad de azufre aumenta de 0 a aproximadamente 4%, el área superficial resultante de las partículas de diboruro de titanio disminuye porque aumenta el tamaño de las partículas de diboruro de titanio. Esto está respaldado por los valores crecientes de D50, lo cual muestra un tamaño de partícula de diboruro de titanio de tamaño promedio creciente a medida que aumenta el azufre.

FIG. 13 es un cuadro que representa el cambio en el área de superficie y PSD D50 a medida que la cantidad de azufre presente en la fuente de carbono cambia con una línea de tendencia.

Ejemplo 4: Efecto de la velocidad de purga

FIG. 10 es un gráfico que muestra curvas de molienda de partículas de diboruro de titanio sintetizadas usando carbono que contiene aproximadamente 4% de azufre reaccionado con tasas de purga de argón de aproximadamente 1 L/min y aproximadamente 4 L/min. Como se muestra, los tamaños de partículas D50 medidos tal como se hicieron reaccionar pueden variar en casi 1 micrómetro entre las dos muestras. Como tal, el control del tamaño de las adiciones de azufre puede verse afectado por la velocidad de purga de argón del crisol del reactor. En algunas formas de realización, hay mucho menos efecto de la velocidad de purga de argón con sistemas libres de azufre. Sin estar vinculados a un mecanismo o teoría particular, estas observaciones aluden a uno de los mecanismos de crecimiento cristalino y su dependencia del tamaño de las presiones parciales de las especies gaseosas presentes durante la reacción. En algunos casos, se pueden suministrar diferentes gases inertes (por ejemplo, helio) a diferentes velocidades de purga al reactor para determinar su efecto sobre el tamaño de partícula y la adición de azufre.

FIG. 11 muestra las imágenes SEM de los polvos de diboruro de titanio reaccionados desde arriba que tienen aproximadamente un 4% de contenido de azufre a velocidades de purga de argón de aproximadamente 1 L/min y aproximadamente 4 L/min. A partir de estas imágenes, se pueden observar partículas más finas en la muestra preparada a una velocidad de purga más alta (por ejemplo, aproximadamente 4 L/min) y que puede estar presente la aglomeración. Con base en las curvas de molienda, el tamaño real del cristalito (p. ej., el tamaño molido) puede diferir en hasta aproximadamente 4 micrómetros dependiendo de la cantidad de aglomeración presente en las partículas más finas a la velocidad de purga más alta (p. ej., aproximadamente 4 L/min).

Al igual que en la muestra sintetizada con carbono que contiene aproximadamente 1% de azufre, la muestra de mayor velocidad de purga (por ejemplo, aproximadamente 4 L/min) contenía cristalitas isomorfas y similares a placas. En este caso, puede ser difícil determinar en el analizador de tamaño de partícula qué mecanismo de reducción de tamaño puede estar en juego: des-aglomeración o fractura cristalina, a medida que se mueve una muestra. En consecuencia, el "tamaño real" (p. ej., molido) de la muestra de mayor velocidad de purga (p. ej., aproximadamente 4 L/min) es el sugerido según el análisis SEM, que se estima que es más cercano a aquel de los aproximadamente 15 segundos o aproximadamente 30 segundos de intervalo de tiempo de molienda. La des-aglomeración del producto final se realizó como en el Ejemplo 3.

Ejemplo 5: Efectos del tiempo de remojo y la temperatura de reacción

Este experimento se realizó para evaluar el tiempo de remojo de la mezcla precursora y la temperatura de reacción. El diboruro de titanio se sintetizó de acuerdo con el Ejemplo 1, donde el carbono era grafito Asbury A99 (sin azufre). La Tabla 4 a continuación proporciona el tiempo de remojo (horas) y la temperatura (C) de cada corrida, junto con el análisis de composición de cada producto de TiB₂ que resultó, incluyendo el área de superficie, las impurezas (p. ej. N, O, C) y distribución del tamaño de partícula (PSD). Se usó un tamaño de reactor del Ejemplo 2, con una velocidad de purga de argón de 1 L/min.

Tabla 4: Análisis de producto de TiB₂ por tiempo de remojo y temperatura

Muestra ID	Tiempo de remojo (horas)	Temp. (°C)	Área de superficie (m ² /g)	PSD D10 (µm)	PSD D50 (µm)	PSD D90 (µm)
1	0.5	1475	1.54	1.44	4.76	14.41

2	1	1475	1.63	1.66	5.18	14.53
3	2	1475	1.47	1.64	5.83	20.92
4	4	1475	1.34	1.71	6.59	21.32
5	0.5	1500	1.54	1.48	4.97	15.36
6	1	1500	1.35	1.43	5.63	17.13
7	2	1500	1.27	1.65	6.17	18.30
8	4	1500	1.29	1.73	6.59	19.93
9	0.5	1600	1.1	2.00	7.24	20.45
10	1	1600	1.0	2.21	8.04	22.52
11	2	1600	0.8	2.50	8.88	25.16
12	4	1600	0.8	2.58	9.67	26.55

FIG. 14 es un gráfico que representa la PSD D50 a medida que aumenta la temperatura (temperatura de reacción) (trazada para cuatro tiempos de remojo diferentes).

5 FIG. 15 es un gráfico que representa la PSD D50 a medida que aumenta la temperatura (temperatura de reacción) (trazada para cuatro tiempos de remojo diferentes), con líneas de tendencia agregadas a cada una de las líneas.

10 FIG. 16 es un gráfico que representa el cambio en la distribución del tamaño de partícula promedio a medida que aumenta el tiempo de remojo (trazado para tres temperaturas de reacción).

FIG. 17 es un gráfico que representa el cambio en la distribución del tamaño de partícula promedio a medida que aumenta el tiempo de remojo (trazado para tres temperaturas de reacción) con líneas de tendencia agregadas.

15 FIG. 18 es un cuadro que representa el área de la superficie frente a la temperatura para cuatro tiempos de remojo diferentes.

FIG. 19 es un cuadro que representa el área de superficie frente al tiempo de remojo para tres temperaturas diferentes.

20 FIG. 20A-F son micrografías SEM que representan los tamaños de partícula del producto de diboruro de titanio obtenido a partir de reacciones completadas con dos tiempos de remojo (0.5 h y 4 h) a tres temperaturas de remojo diferentes (1475 °C, 1500 °C y 1600 °C).

Ejemplo 6: Efecto de la velocidad de purga de gas inerte en la mezcla precursora (sin azufre)

25 El siguiente experimento se realizó de acuerdo con el Ejemplo 1, con un tiempo de remojo de 2 horas y a una temperatura de 1500 °C a diferentes velocidades de purga de gas inerte para cada corrida para evaluar el efecto de la velocidad de purga de gas inerte a través del reactor cuando el azufre no se incluye en la mezcla precursora. Para este conjunto de experimentos, la fuente de carbono fue grafito sintético (Asbury 99). No se realizó ninguna etapa de des-aglomeración, la torta se rompió como en el Ejemplo 1.

30

Tabla 5. Análisis de producto de TiB₂ por el caudal de argón

Muestra ID	Caudal de gas (L/min)	Área de superficie (m ² /g)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
1	0.25	1.2	1.88	6.45	18.67
2	0.50	1.27	1.82	6.38	18.92
3	1.00	1.23	1.85	6.69	19.89
4	2.00	1.25	1.80	5.85	17.18
5	3.00	1.3	1.82	6.16	18.60

35 FIG. 21A-21D son micrografías SEM que representan el tamaño de partícula del producto de diboruro de titanio obtenido a dos caudales de argón diferentes y con diferentes fuentes de carbono. FIG. 21 A representa un caudal de 0.25 L/min con contenido bajo o nulo de azufre en la fuente de carbono (es decir, grafito sintético). FIG. 21B representa un caudal de 3.0 L/min sin azufre o con bajo azufre presente en la fuente de carbono (es decir, grafito sintético). FIG. 21C representa un caudal de 0.25 L/min con azufre presente en la fuente de carbono (es decir, negro de humo). FIG. 21 D representa un caudal de 3.0 L/min con azufre presente en la fuente de carbono (es decir, negro de humo).

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar un producto de diboruro de titanio que tiene un tamaño de partículas D50 promedio objetivo, que comprende las siguientes etapas:
- (a) seleccionar el tamaño de partícula D50 promedio objetivo del producto de diboruro de titanio a preparar;
- 10 (b) proporcionar una mezcla precursora que comprende una fuente de titanio, una fuente de boro, una fuente de carbono y una cantidad de azufre, en donde la cantidad de azufre se selecciona según el tamaño de partícula D50 promedio objetivo seleccionado;
- (c) hacer reaccionar la mezcla precursora en un reactor;
- 15 (d) des-aglomerar el producto de diboruro de titanio real para eliminar una pluralidad de aglomeraciones en el producto de diboruro de titanio,
- en donde la reacción de la mezcla precursora comprende además seleccionar al menos una variable de procedimiento de un grupo que comprende el tiempo de remojo, la temperatura de reacción y el caudal de gas inerte a través del reactor, y seleccionar una condición de al menos una variable de procedimiento, de modo que se produzca el producto de diboruro de titanio real que tiene un tamaño de partícula D50 promedio real, en el que el tiempo de remojo se refiere a la cantidad de tiempo que los precursores en la mezcla precursora se mantiene a una temperatura específica o dentro de un intervalo de temperatura e interactúa;
- 20 en donde, debido a la cantidad de azufre, el tamaño promedio real de partículas D50 corresponde al tamaño promedio de partículas D50 objetivo, en donde la cantidad de azufre no es mayor a 1.0% en peso del peso de la fuente de carbono en la mezcla precursora y el tamaño de partícula promedio real de diboruro de titanio D50 no es mayor que 7 micrómetros;
- 25 en donde la reacción de la mezcla precursora incluye la reacción carbotérmica de la mezcla precursora;
- en donde la mezcla precursora comprende además óxido de hierro como catalizador; en donde el aumento de la cantidad de azufre en la mezcla precursora conduce a un tamaño de partícula D50 promedio aumentado del producto de diboruro de titanio realmente obtenido;
- 30 en donde aumentar el tiempo de remojo, aumentar la temperatura de reacción o disminuir el flujo de gas inerte conduce a un tamaño de partícula D50 promedio aumentado del producto de diboruro de titanio realmente obtenido;
- 35 en donde el análisis SEM se usa para confirmar la des-aglomeración junto con el análisis de tamaño de partícula por difracción láser.
- 40 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento comprende además la etapa de preparar la mezcla precursora, en donde preparar la mezcla precursora comprende las siguientes etapas:
- 45 - mezclar en un líquido para formar una suspensión:
- una fuente de boro;
- una fuente de carbono;
- 50 - una fuente de titanio; y
- secar la suspensión para preparar la mezcla precursora que tiene una pluralidad de aglomeraciones, en donde la etapa de secado comprende preferiblemente secado por pulverización.
- 55 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de des-aglomeración incluye la molienda del producto de diboruro de titanio.
- 60 4. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además la etapa de tratar el producto de diboruro de titanio real para formar uno de: un cátodo; y una estructura de una celda de electrólisis de aluminio.

100 

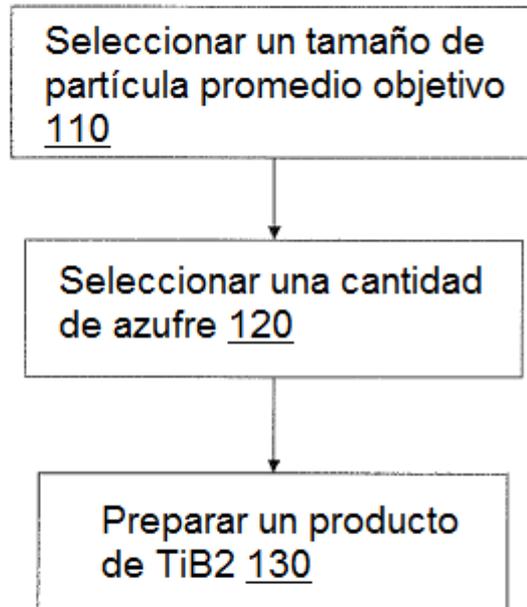


FIG. 1

130

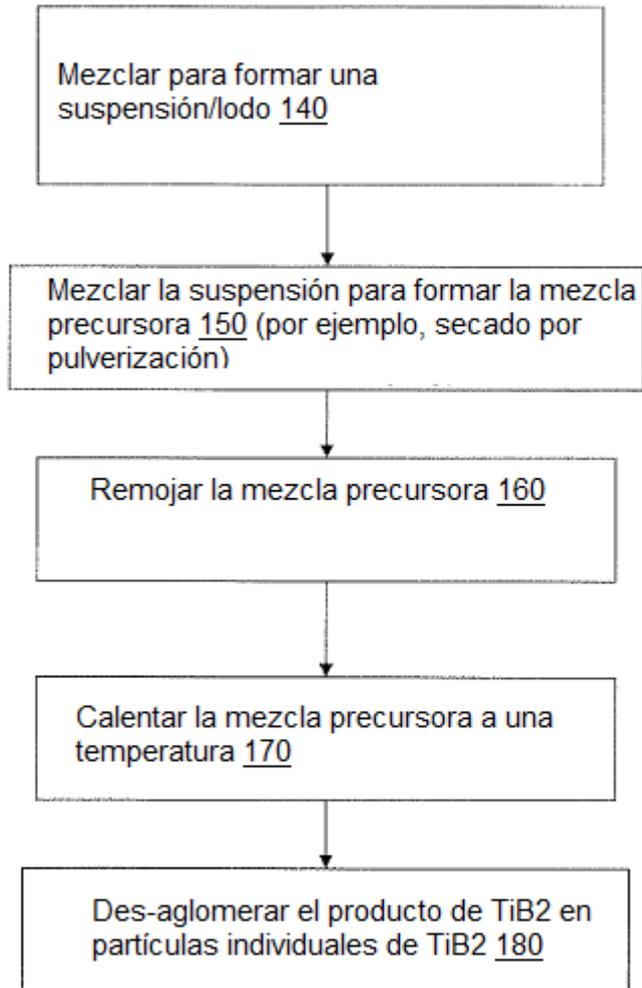


FIG. 2

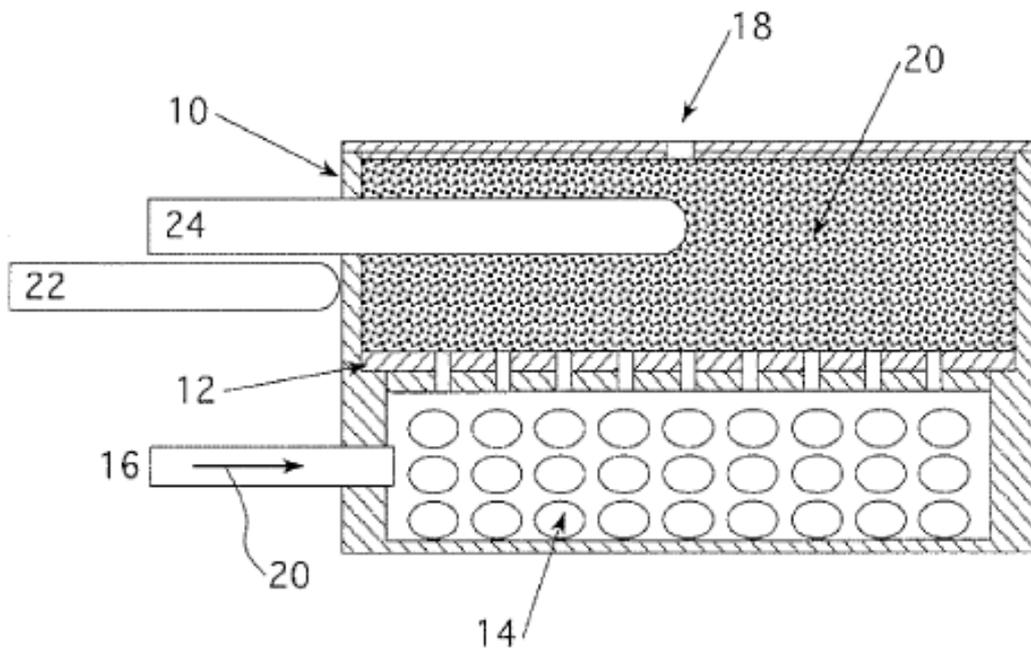


FIG. 3

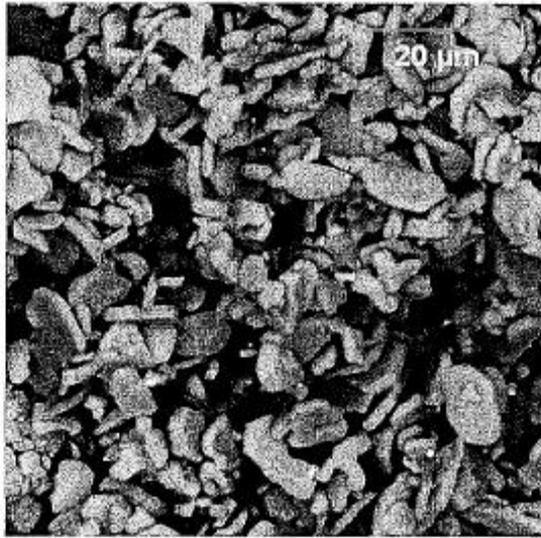


FIG. 4

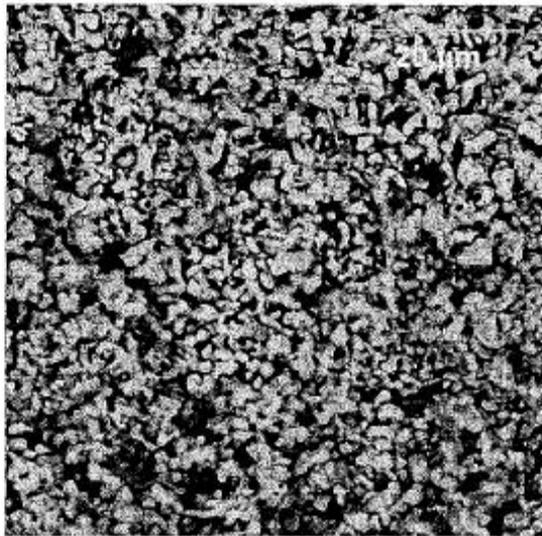


FIG. 5

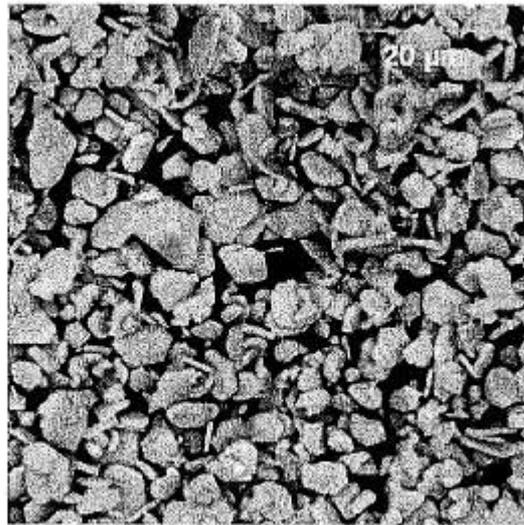


FIG. 6

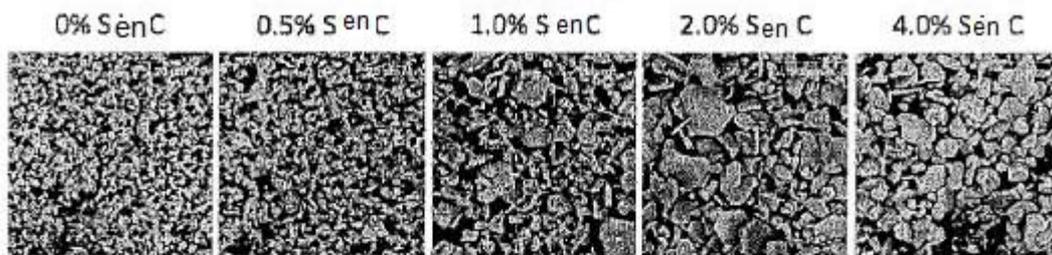


FIG. 7A

FIG. 7B

FIG. 7C

FIG. 7D

FIG. 7E

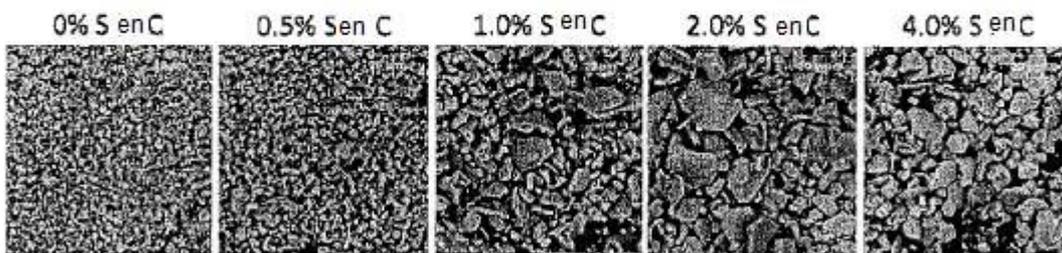


FIG. 8A

FIG. 8B

FIG. 8C

FIG. 8D

FIG. 8E

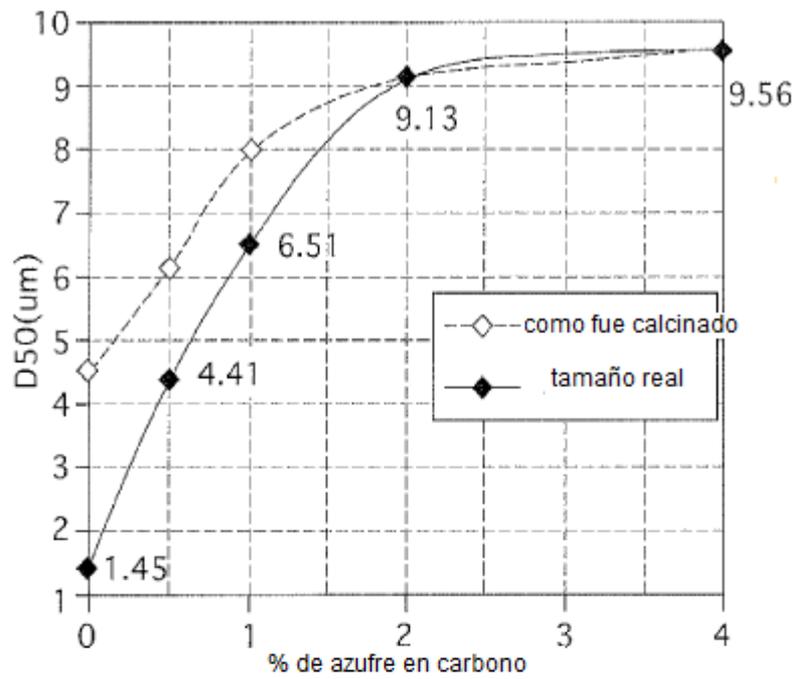


FIG. 9

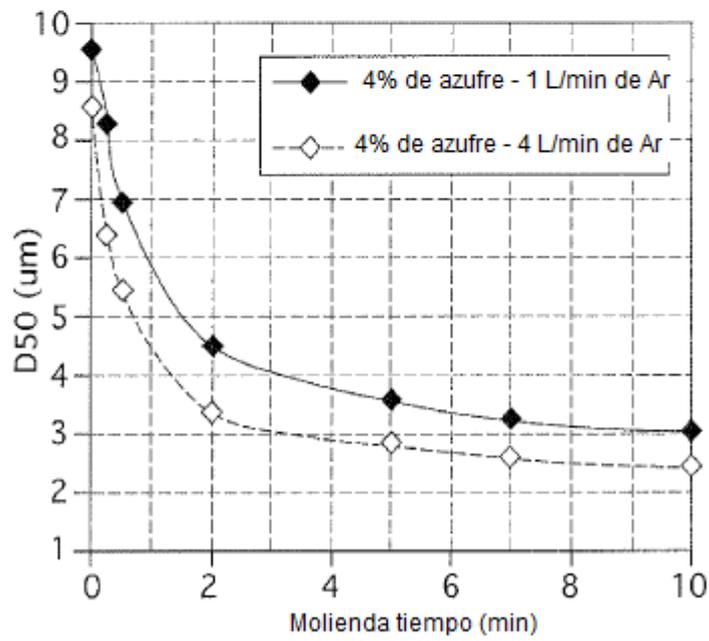
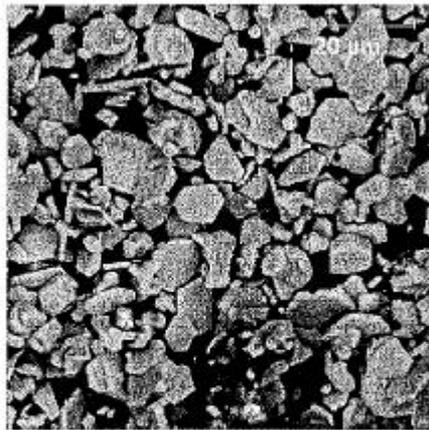
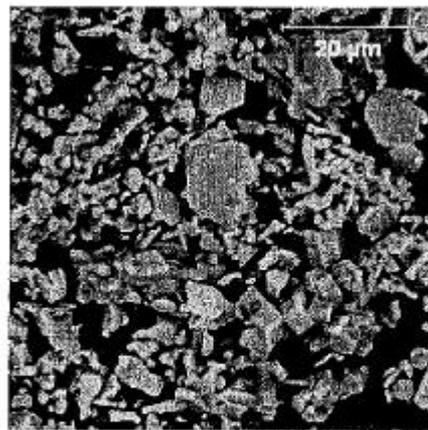


FIG. 10



4 % de S en C a 1 L/min

FIG. 11A



4 % de S en C a 4 L/min

FIG. 11B

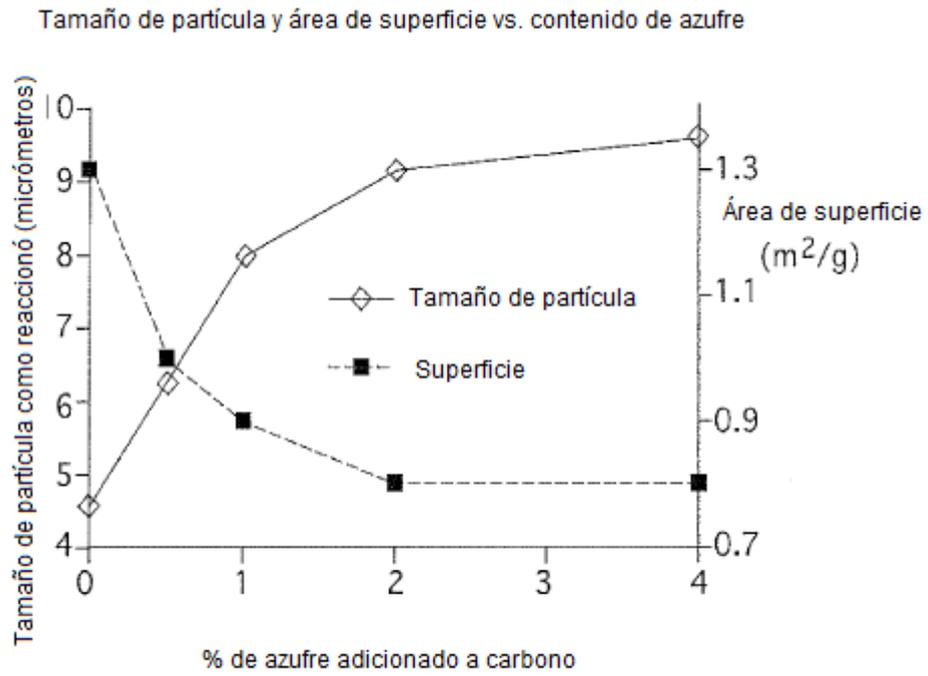


FIG. 12

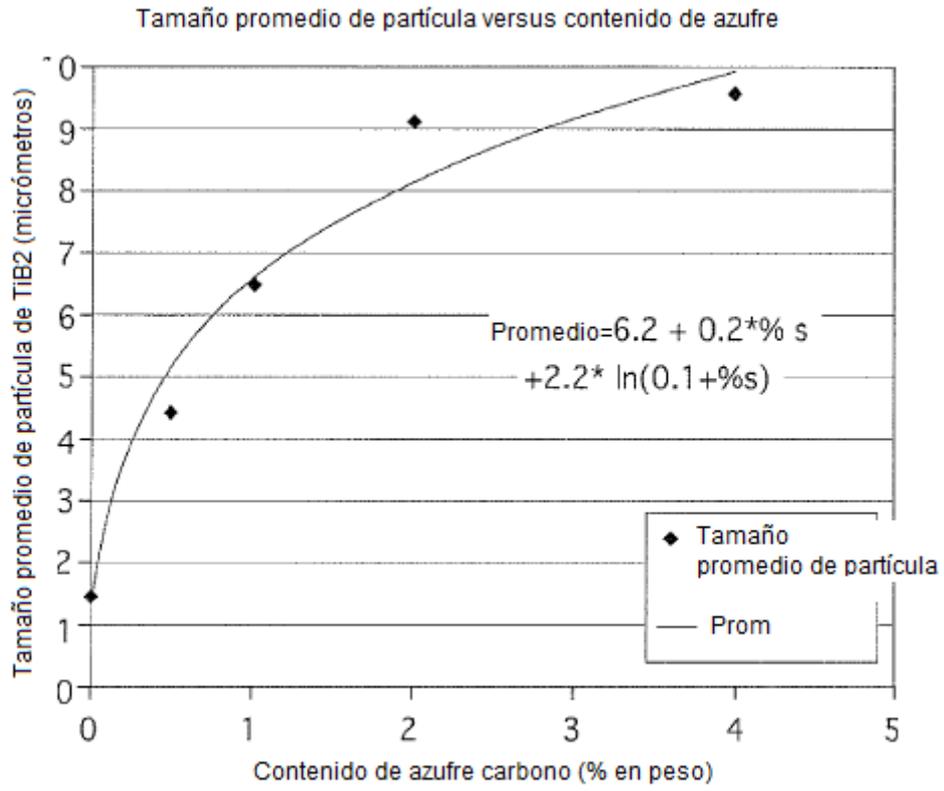


FIG. 13

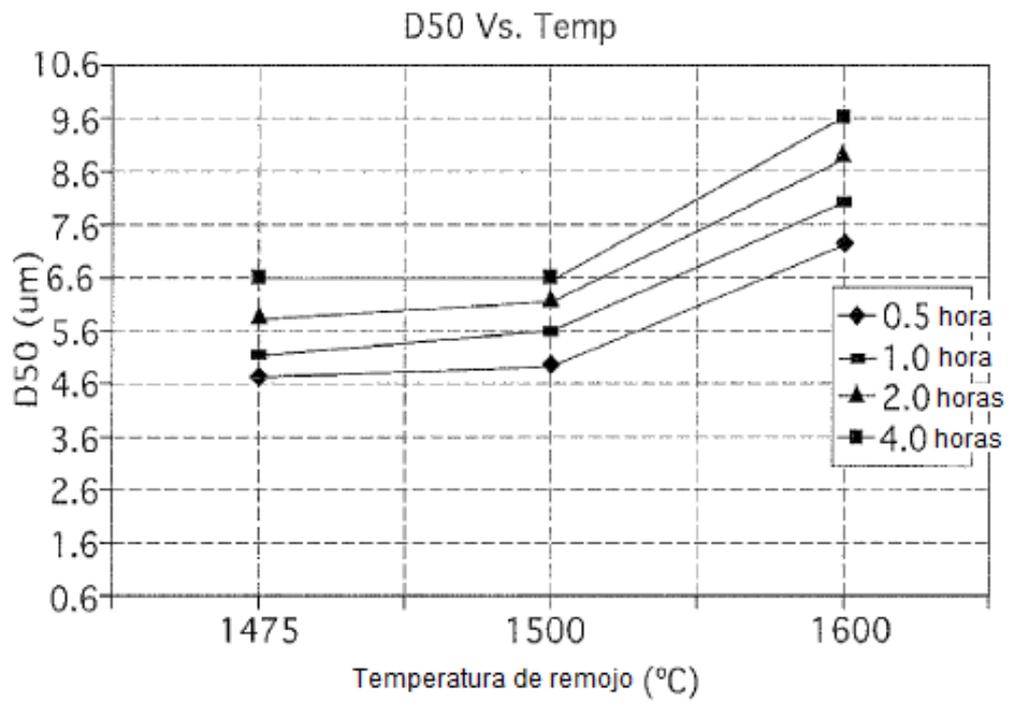
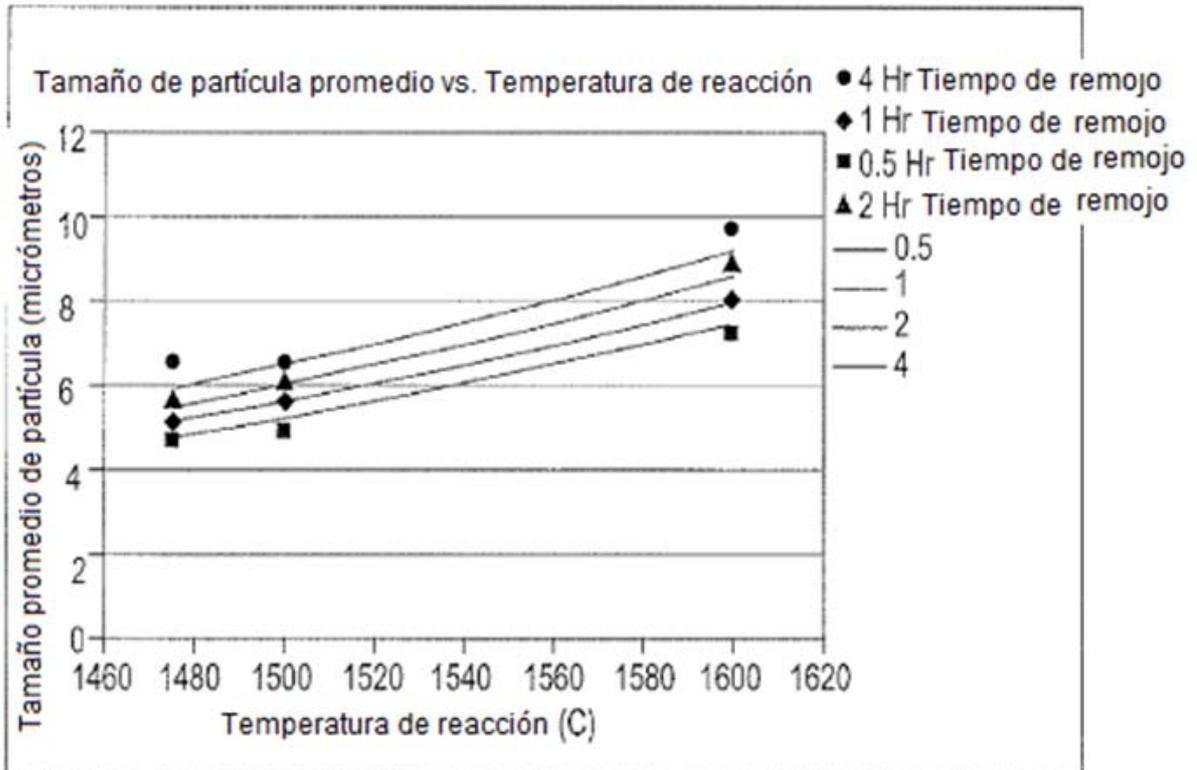


FIG. 14



PromPSD = $5.18 * tiempo^{0.14} * (Temp/1475)^{5.3208}$

o

$4.9 * (Temp/1475)^{5.3}$ durante 0.5 hora

$5.2 * (Temp/1475)^{5.3}$ durante 1 hora

$5.6 * (Temp/1475)^{5.3}$ durante 2 horas

$6.0 * (Temp/1475)^{5.3}$ durante 4 horas

FIG. 15

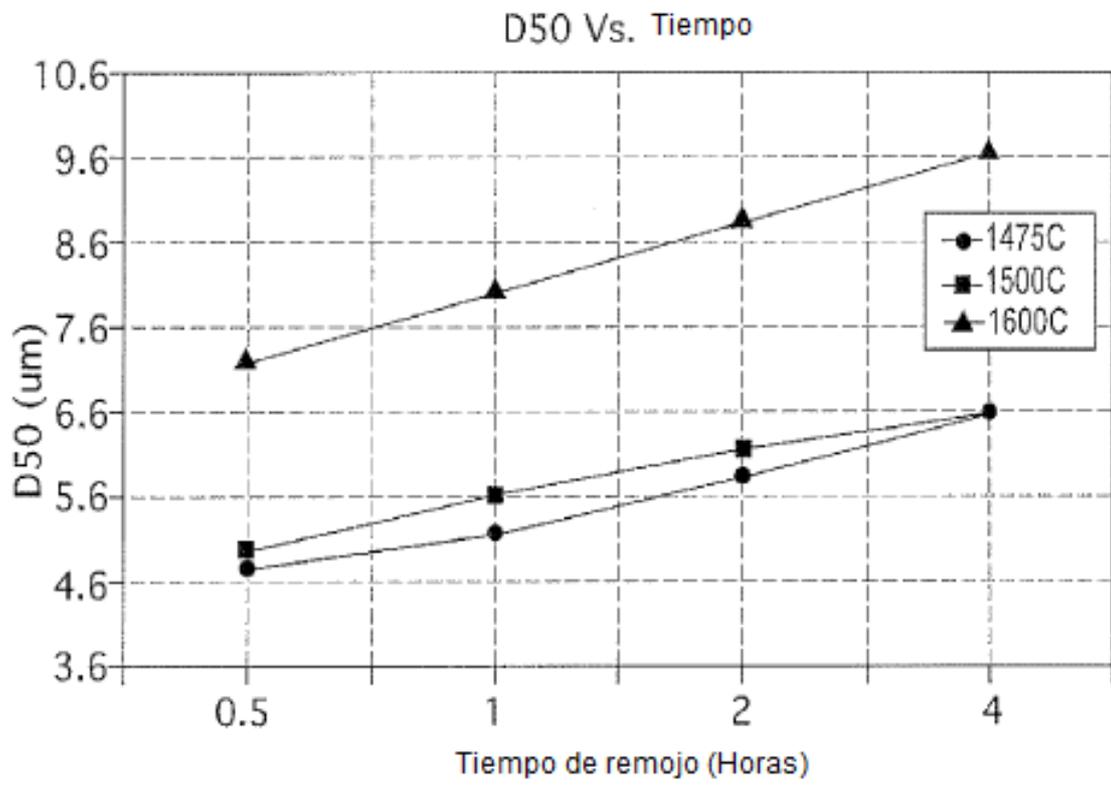


FIG. 16

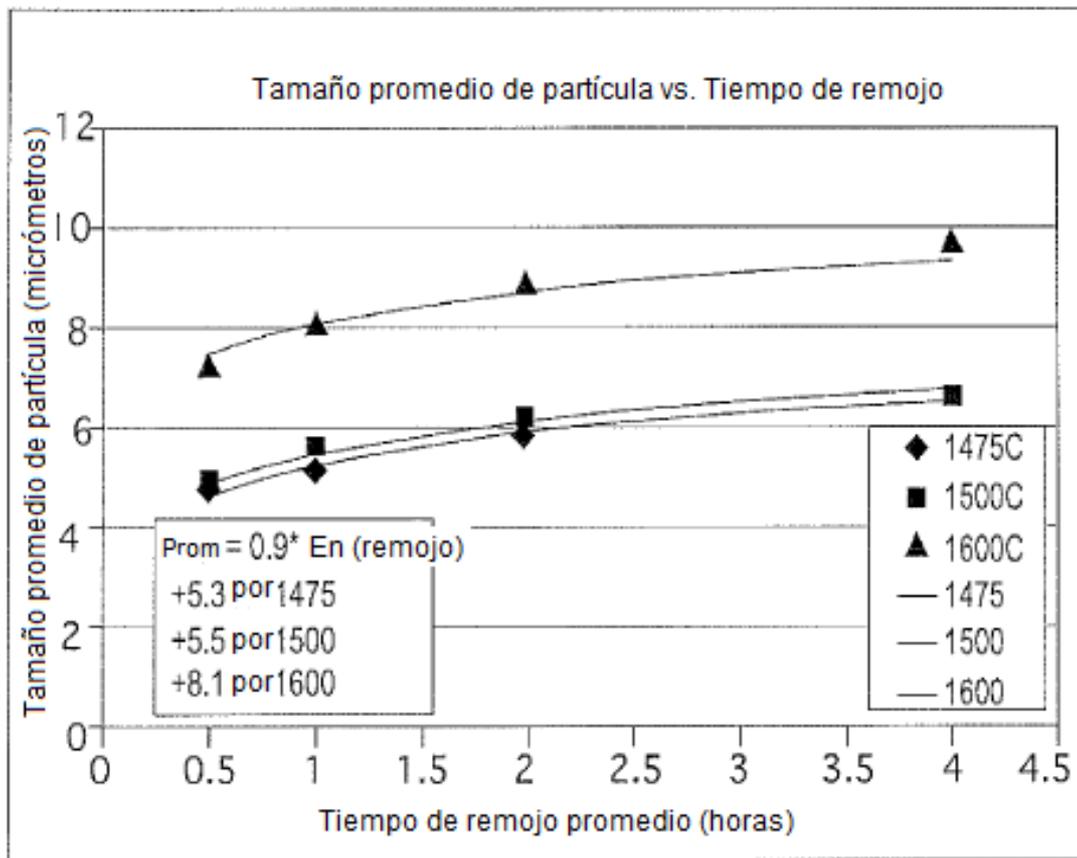


FIG. 17

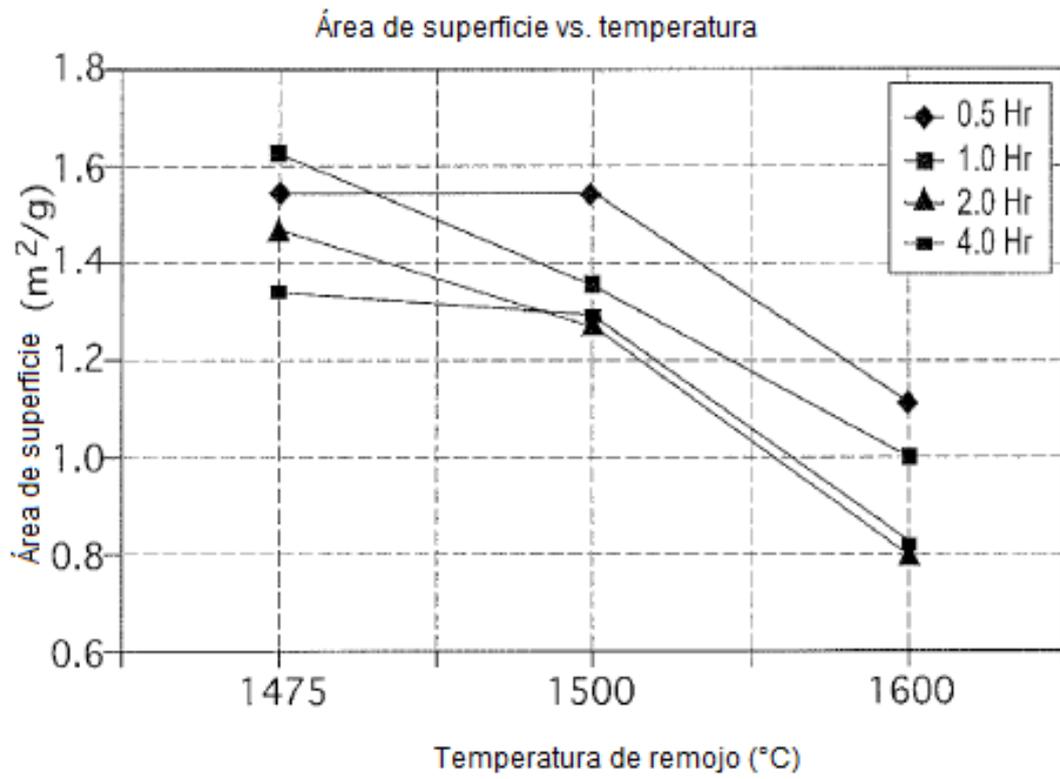


FIG. 18

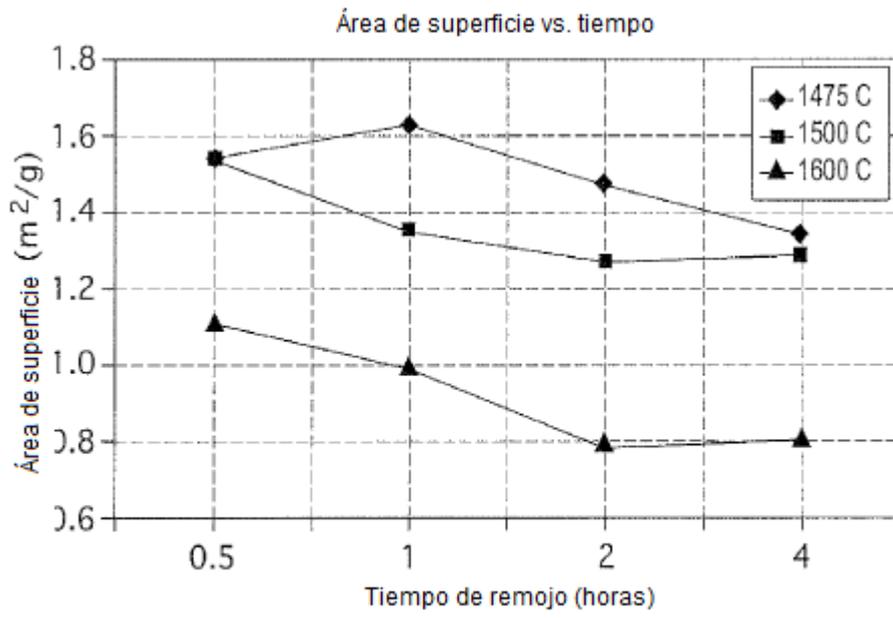


FIG. 19

FIG. 20A
0.5 Horas @1475°C

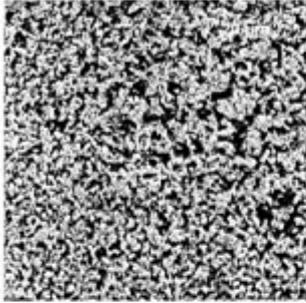


FIG. 20B
0.5 Horas @1500°C

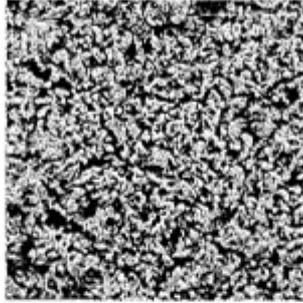


FIG. 20C
0.5 Horas @1600°C

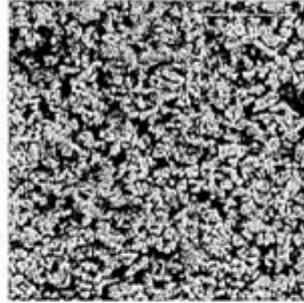


FIG. 20D
4.0 Horas @1475°C

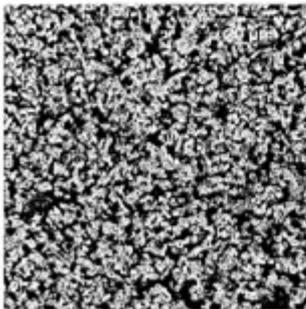


FIG. 20E
4.0 Horas @1500°C

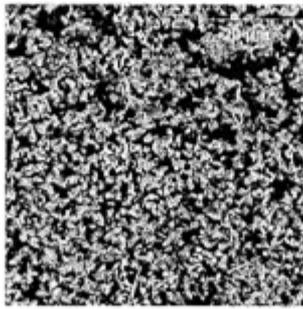


FIG. 20F
4.0 Horas @1600°C

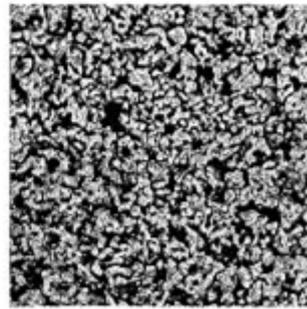


FIG. 21A
0.25L/min

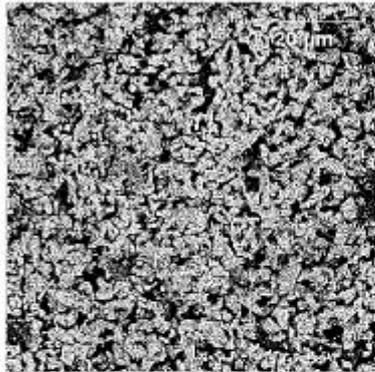


FIG 21B
3.0 L/min

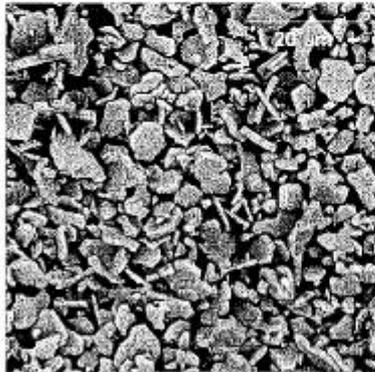
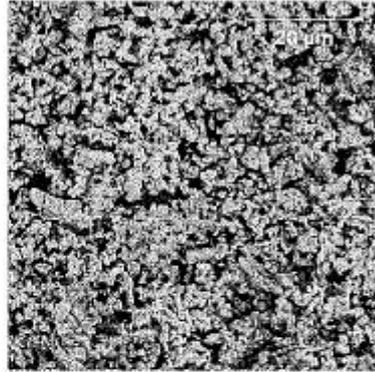


FIG. 21C
0.25 L/min Ar

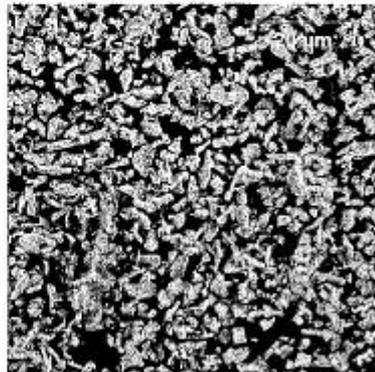


FIG. 21D
3.0 L/min Ar