

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 414**

51 Int. Cl.:

B22F 1/02 (2006.01)

C04B 35/628 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2009 PCT/GB2009/051581**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2010 WO10058223**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2009 E 09756784 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2361164**

54 Título: **Método para recubrimiento de partículas**

30 Prioridad:

21.11.2008 GB 0821304

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

19.01.2021

73 Titular/es:

**ANGLO PLATINUM MARKETING LIMITED
(100.0%)
20 Carlton House Terrace
London SW1Y 5AN, GB**

72 Inventor/es:

**HAMILTON, HUGH GAVIN CHARLES y
JONES, DEBRA SARAH**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 802 414 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para recubrimiento de partículas

5 La presente invención se refiere a un método para producir partículas recubiertas y, en particular, un método para producir partículas recubiertas usando fuerzas centrífugas asimétricas duales.

10 El documento US6287445 (correspondiente a Materials Innovation, Inc.) se refiere al recubrimiento de partículas y, más particularmente, a la galvanización electrolítica de metales y aleaciones sobre pequeñas partículas eléctricamente conductoras.

15 Se utiliza una gama muy amplia de aleaciones metálicas para diferentes aplicaciones, ofreciendo cada aleación una combinación particular de propiedades, que incluye resistencia, ductilidad, resistencia a la fluencia, resistencia a la corrosión, resistencia a la fatiga y colabilidad. Las aleaciones están disponibles comercialmente en un número de formas físicas y purezas, dependiendo de los requisitos de la aplicación final. La mayoría de los grandes metales y aleaciones de uso final se pueden entregar en forma de lámina, varilla y barra, con un número cada vez mayor disponible en forma de polvos de alta calidad para su aplicación en procesos metalúrgicos en polvo. Estos procesos permiten la fabricación, por ejemplo, de piezas con geometrías complejas y evitan la mecanización excesiva y, por lo tanto, el desperdicio de costosas aleaciones a granel. También permite la fabricación de piezas en una gama más diversa de aleaciones que se utilizan comúnmente en las grandes empresas industriales.

20 Usando como ejemplo la industria del titanio, la producción mundial de titanio es relativamente pequeña y la mayoría del titanio producido actualmente se utiliza en las industrias aeroespaciales, predominantemente como una selección muy limitada de los "grados" ASTM comúnmente aceptados de titanio y aleaciones de titanio. Sin embargo, otras industrias han encontrado dificultades en la obtención de la aleación de titanio que necesitan y muchos proveedores y fabricantes no consideran deseable mantener un gran número de existencias de una gama de diferentes aleaciones de titanio como resultado del alto precio del titanio. La escasez de suministro de titanio y el predominio de Ti6Al4V como la aleación de "caballo de batalla" estándar significa que la comercialización de formulaciones de aleación alternativas, e incluso el uso de los grados de aleación aceptados estándar, puede suprimirse.

25 Por ejemplo, aunque el titanio puro es altamente resistente a la corrosión, su resistencia a la corrosión puede mejorarse mediante la formación de una aleación con metales preciosos como el paladio y/o rutenio. Asimismo, la resistencia a la corrosión de Ti-6Al-4V puede mejorarse de manera similar con la adición de paladio o rutenio. Estas aleaciones modificadas con metales preciosos se enumeran, junto con muchas otras, dentro de los grados ASTM comúnmente aceptados de aleaciones de titanio. Estos grados de aleación solo tienen una aplicación limitada, debido en parte a su escasa disponibilidad y también al gasto adicional del metal precioso. La mecanización de formas de aleación estándar a geometrías complejas, y el material desperdiciado resultante, aumenta además el gasto. Las mejoras en el procesamiento metalúrgico en polvo, y especialmente un método flexible para incorporar el metal precioso, conduciría a la capacidad de fabricar piezas y aprovechar las propiedades de aleación beneficiosas al tiempo que se minimizan los gastos.

30 Los cermets se han diseñado para mostrar características de componentes tanto cerámicos como metálicos. A este respecto, el componente cerámico puede contribuir a una alta resistencia a la temperatura y dureza, mientras que el componente metálico puede contribuir a la deformación plástica. Los cermets han encontrado su uso en la industria electrónica (en la fabricación de resistores y condensadores), sellos y juntas cerámica a metal, así como en aplicaciones médicas, como la odontología.

35 La rápida fabricación de una composición deseada que comprende un metal primario o cerámica y al menos un metal secundario o sal de los mismos permitiría a un fabricante almacenar un inventario reducido mientras habilita la rápida fabricación de una gama de aleaciones o cermets, así como los artículos producidos a partir de los mismos. Los inventores creen que la capacidad de generar una composición a medida con propiedades requeridas fomentaría el uso de esas composiciones. Además, en consecuencia, se facilitaría la fabricación posterior de artículos a partir de las aleaciones, ya que se reduciría o incluso se eliminaría el período de tiempo en el que se adquiere el cermet o la aleación forjada.

40 En consecuencia, la presente invención proporciona un método para recubrimiento de partículas primarias con partículas secundarias según la reivindicación 1.

45 Dentro del contexto de la presente invención, "maleable" significa presionarse permanentemente fuera de su forma.

50 Las partículas secundarias se recubren sobre las partículas primarias usando fuerzas centrífugas asimétricas duales. Por "fuerzas centrífugas asimétricas duales" quiere decirse que dos fuerzas centrífugas, en un ángulo una con respecto a otra, se aplican simultáneamente a las partículas. Con el fin de crear un entorno de mezcla eficiente, las fuerzas centrífugas rotan preferiblemente en sentidos opuestos. El Speedmixer™ de Hauschild (<http://www.speedmixer.co.uk/index.php>) utiliza este método de rotación dual mediante el cual el motor del Speedmixer™ hace rotar la placa de base de la unidad de mezcla en el sentido de las agujas del reloj (véase la figura

1A) y el cesto se gira en el sentido contrario a las agujas del reloj (véanse las figuras 1B y 1C). Aunque no desean limitarse por la teoría, los inventores creen que el proceso de recubrimiento da como resultado un cambio físico en las partículas primarias y secundarias mediante lo cual las partículas se unen entre sí físicamente.

5 Cuando las partículas primarias comprenden al menos un metal, el al menos un metal se selecciona del grupo que consiste en el grupo IVB, grupo VB, grupo VIB, grupo VIIB y grupo VIII de la tabla periódica y, más preferiblemente, del grupo IVB, grupo VIB y/o grupo VIII. Más preferiblemente, las partículas primarias comprenden al menos una de titanio, molibdeno, tungsteno, níquel o hierro.

10 Las partículas primarias pueden comprender un solo metal, una mezcla de metales, una aleación o una combinación de los mismos. Cuando las partículas primarias comprenden un solo metal, se prefiere titanio (por ejemplo, titanio comercialmente disponible). Cuando las partículas primarias comprenden una aleación, se prefieren aleaciones de titanio (por ejemplo, Ti-6Al-4V) o aleaciones de hierro (por ejemplo, acero y, en particular, acero inoxidable).

15 Cuando las partículas primarias son cerámicas, las partículas comprenden al menos uno de silicio, circonio, aluminio, itrio, cerio o titanio. Más preferiblemente, las partículas primarias son óxidos cerámicos o carburos cerámicos. Incluso más preferiblemente, las partículas primarias se seleccionan del grupo que consiste en al menos un óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de itrio, óxido de cerio, carburo de silicio y carburo de tungsteno.

20 Las partículas primarias pueden ser sustancialmente esféricas, irregulares o una combinación de las mismas.

25 En una realización, las partículas primarias son sustancialmente esféricas. En este caso, el tamaño de las partículas de forma sustancialmente esféricas puede ser de cualquier tamaño adecuado. En una realización, sin embargo, las partículas primarias tienen preferiblemente un diámetro promedio de aproximadamente $\leq 2000 \mu\text{m}$, más preferiblemente aproximadamente $\leq 1500 \mu\text{m}$ e incluso más preferiblemente, aproximadamente $\leq 1000 \mu\text{m}$. En otra realización, las partículas tienen un diámetro promedio especialmente preferido de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ a aproximadamente $45 \mu\text{m}$, en particular, cuando las partículas primarias comprenden titanio.

30 En otra realización, las partículas primarias son irregulares. "Irregular" en el contexto de la presente invención significa partículas que no son sustancialmente esféricas. El tamaño de las partículas irregulares puede ser de cualquier tamaño adecuado y puede definirse por cualquier parámetro adecuado (por ejemplo, véase Rawle, "Basic Principles of Particle Size Analysis", que está disponible en www.malvern.com, y Brittain, "Particle-Size Distribution, Part I: Representations of Particle Shape, Size and Distribution", Pharmaceutical Technology, diciembre de 2001).

35 Los inventores han encontrado que la forma de las partículas primarias (ya sea sustancialmente esférica y/o irregular) permanece sustancialmente inalterada durante el recubrimiento. Esto es sorprendente ya que la aplicación de fuerzas centrífugas asimétricas duales es un proceso de alta energía. En el caso de partículas primarias sustancialmente esféricas, la producción de partículas recubiertas sustancialmente esféricas es ventajosa porque la fluidez de las partículas recubiertas se mejora, lo que contribuye al procesamiento aguas abajo.

40 Las partículas secundarias comprenden preferiblemente un solo metal, una mezcla de metales, una sal metálica, una aleación o una combinación de los mismos. En una realización, las partículas secundarias se seleccionan del grupo que consiste en grupo VIII, grupo IB y grupo IIIA de la tabla periódica. Preferiblemente, las partículas secundarias comprenden al menos una de platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, osmio, plata, oro, cobalto, cobre, níquel, hierro o aluminio.

45 Cuando las partículas secundarias comprenden un solo metal, el metal es preferiblemente paladio o rutenio.

50 En otra realización, las partículas secundarias pueden comprender una mezcla de metales, preferiblemente una mezcla de paladio y rutenio.

55 En otra realización más, cuando las partículas secundarias comprenden una aleación, una aleación preferida es una de paladio y rutenio.

60 Cuando las partículas secundarias comprenden una o más sales metálicas, la sal no está limitada siempre que no sea combustible ni explosiva. Preferiblemente, la sal metálica es una sal de paladio o rutenio y más preferiblemente una sal de paladio (por ejemplo, hidrogenocarbonato de tetraaminapaladio o hexaquis(aceto)tripaladio (II)). Opcionalmente, las partículas recubiertas pueden procesarse además por medios térmicos o químicos. En una realización, puede reducirse la al menos una sal metálica que recubre partículas primarias. La reducción puede llevarse a cabo de manera adecuada a una temperatura elevada bajo una atmósfera que comprende hidrógeno durante un período de tiempo adecuado (por ejemplo, al menos 30 minutos). Más preferiblemente, la reducción se lleva a cabo a aproximadamente 300°C o más. Alternativamente, puede oxidarse la al menos una sal metálica que recubre las partículas primarias. En este caso, la oxidación puede llevarse a cabo adecuadamente a una temperatura elevada bajo una atmósfera que comprende oxígeno (por ejemplo, aire) durante un período de tiempo adecuado (por ejemplo, al menos 30 minutos). Más preferiblemente, la oxidación se lleva a cabo a aproximadamente 500°C o más.

El proceso de recubrimiento puede controlarse por diversos parámetros, que incluyen la velocidad de rotación a la que se realiza el proceso, la duración del tiempo de procesamiento, el nivel al que se llena el contenedor de mezcla, el uso de medios de molienda y/o el control de la temperatura de los componentes dentro del recipiente de molienda.

Las fuerzas centrífugas asimétricas duales pueden aplicarse durante un período de tiempo continuo. Por “continuo” nos referimos a un período de tiempo sin interrupción. Preferiblemente, el período de tiempo es de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 10 minutos, más preferiblemente de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 5 minutos y más preferiblemente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 200 segundos.

Alternativamente, las fuerzas centrífugas asimétricas duales pueden aplicarse durante un período de tiempo agregado. Por “agregado” nos referimos a la suma o total de más de un período de tiempo. La ventaja de aplicar las fuerzas centrífugas de manera gradual es que puede evitarse un calentamiento excesivo de las partículas. Las fuerzas centrífugas asimétricas duales se aplican preferiblemente durante un período agregado de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 10 minutos, más preferiblemente de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 5 minutos y más preferiblemente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 150 segundos. El número de veces (por ejemplo, 2, 3, 4, 5 o más veces) en las que se apliquen las fuerzas centrífugas asimétricas duales dependerá de la naturaleza de las partículas primarias y secundarias. Por ejemplo, cuando las partículas primarias comprenden titanio, la aplicación gradual de las fuerzas centrífugas minimiza el calentamiento de las partículas minimizando, por tanto, el riesgo de oxidación y/o combustión. En una realización particularmente preferida, las fuerzas centrífugas asimétricas duales se aplican de manera gradual con períodos de enfriamiento entre las mismas. En otra realización particularmente preferida, las fuerzas centrífugas asimétricas duales pueden aplicarse de manera gradual a una o más velocidades diferentes.

Preferiblemente, la velocidad de las fuerzas centrífugas asimétricas duales es de aproximadamente 200 rpm a aproximadamente 3000 rpm. En una realización, la velocidad es de aproximadamente 300 rpm a aproximadamente 2500 rpm. En otra realización, la velocidad es de aproximadamente 500 rpm a aproximadamente 2000 rpm.

El nivel al que se llena el contenedor de mezcla se determina por diversos factores que serán evidentes para el experto. Estos factores incluyen la densidad aparente de las partículas primarias y secundarias, el volumen del contenedor de mezcla y las restricciones de peso impuestas al propio mezclador.

Determinados metales o aleaciones metálicas que poseen una fuerte afinidad por el oxígeno experimentan un crecimiento excesivo de óxido superficial si la molienda se lleva a cabo en presencia de oxígeno. En particular, si las partículas recubiertas van a usarse para producir un artículo final y compactado que debe ajustarse a una especificación reconocida de contenido de oxígeno, también puede requerirse que se use una atmósfera con deficiencia de oxígeno. Además, una atmósfera con deficiencia de oxígeno puede ser adecuada cuando las partículas secundarias comprenden al menos una sal metálica que es sensible al aire. En consecuencia, el proceso de recubrimiento de la presente invención puede llevarse a cabo bajo una atmósfera inerte para al menos una proporción del tiempo de proceso y, en una realización preferida, para sustancialmente todo el proceso. En el contexto de la invención, una atmósfera inerte es aquella que tiene una capacidad limitada o nula para reaccionar con las partículas secundarias y/o primarias. Preferiblemente, la atmósfera inerte comprende argón, nitrógeno o una mezcla de los mismos.

Pueden usarse medios de molienda para ayudar al recubrimiento de las partículas primarias con las partículas secundarias. Las partículas primarias pueden actuar por sí mismas como medios de molienda. Sin embargo, la incorporación de medios duros y no contaminantes adicionales puede contribuir adicionalmente a la descomposición de las partículas secundarias donde se ha producido la aglomeración, por ejemplo, como resultado del proceso de fabricación o durante el tránsito. Tal descomposición de los aglomerados realiza además el recubrimiento de las partículas secundarias sobre las partículas primarias. El uso de medios de molienda es muy conocido dentro del campo del procesamiento de polvo y materiales como la circonia estabilizada y otras cerámicas son adecuados siempre que sean suficientemente duros. Preferiblemente, las partículas secundarias pueden ser cristalitas individuales o un aglomerado de muchas cristalitas más pequeñas, por ejemplo, negros de metal del grupo de platino.

El recubrimiento de las partículas secundarias sobre las partículas primarias puede ser en forma de película o en forma de partículas discretas. El grado de cobertura dependerá de factores que incluyen la maleabilidad de las partículas secundarias, la duración del tiempo permitido para el proceso de recubrimiento y/o la cantidad de las partículas secundarias presentes. Las partículas secundarias pueden estar presentes en cualquier cantidad adecuada, siempre que las partículas secundarias cubran las partículas primarias, por ejemplo, el paladio puede añadirse a aleaciones de titanio en una proporción de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 0,25 %, lo que se reconoce como los niveles de adición en grados 7, 11, 16, 17, 24 y 25 de Ti ASTM/ASME. La cantidad de partículas secundarias también puede afectar a una o más propiedades de una aleación deseada o cermet posteriormente formado. Por ejemplo, cuando se aumenta la cantidad de Pd en una aleación de Pd/Ti, mejora la resistencia a la corrosión de la aleación a soluciones que contienen cloruro (como agua salada).

El método de la presente invención comprende además las etapas de:

(a) compactar las partículas recubiertas; y

(b) formar una aleación o cermet a partir de las mismas.

5 Métodos adecuados para compactar o bien las partículas metálicas recubiertas o bien partículas cerámicas recubiertas incluyen prensado isostático en caliente (HIP), prensado isostático en frío (CIP) y moldeo por inyección de metal (MIM). Las partículas metálicas recubiertas también pueden compactarse usando métodos de fabricación por haz de alta energía, como la fabricación directa por láser (DLF) y la fusión por haz de electrones. Las partículas cerámicas recubiertas también pueden compactarse usando moldeo en barbotina.

15 A pesar de que los artículos producidos después de la compactación tienen una distribución no homogénea del metal de las partículas secundarias, los inventores han encontrado que la resistencia a la corrosión de una aleación formada por el método reivindicado es independiente del método usado para compactar las partículas e igual a la resistencia a la corrosión de artículos producidos que usan aleaciones comerciales. Por tanto, puede usarse cualquiera que sea la técnica que mejor se adapte al artículo que va a hacerse a partir de la aleación.

20 Las propiedades mecánicas, sin embargo, de la aleación o cermet formado por el método reivindicado dependen del método usado para compactar las partículas y, como tal, la técnica de compactación debe seleccionarse cuidadosamente en función de las propiedades mecánicas requeridas del artículo final que va a hacerse.

La invención se describirá ahora por medio de los siguientes ejemplos no limitantes y con referencia a los siguientes dibujos en los que:

25 Las figuras 1A-C ilustran cómo se aplican las fuerzas centrífugas a las partículas en el Speedmixer™.

La figura 1A es una vista desde arriba que muestra la placa de base y el cesto. La placa de base rota en el sentido de las agujas del reloj.

30 La figura 1B es una vista lateral de la placa de base y el cesto.

La figura 1C es una vista desde arriba a lo largo de la línea A de la figura 1B. El cesto rota en sentido contrario a las agujas del reloj.

35 La figura 2 es una imagen de electrones retrodispersados de polvo de titanio sustancialmente esférico (<45 μm) recubierto con paladio al 0,2 % en peso.

40 La figura 3 es una imagen de electrones retrodispersados de polvo de titanio sustancialmente esférico (<45 μm) recubierto con paladio al 0,2 % en peso.

La figura 4 es una imagen SEM de paladio disperso sobre la superficie de partículas de titanio irregulares.

La figura 5 es una SEM de paladio disperso sobre la superficie de las perlas de circonia sustancialmente esféricas.

45 La figura 6 es una imagen SEM de rutenio disperso sobre la superficie de polvo de titanio sustancialmente esférico.

La figura 7 es un gráfico que compara el potencial de corrosión (potencial de circuito abierto) frente a tiempo para (a) un polvo de HIP producido según la presente invención y (b) una aleación de Ti-Pd de grado 7 comercialmente disponible.

50 Ejemplos

Ejemplo 1

55 Se pesaron 10g de polvo de titanio sustancialmente esférico (<45um, Advanced Powders and Coatings, Raymor Industries) en un recipiente adecuado para el modelo de Speedmixer™ DAC150FVZ. Se añadieron 0,02 g de negro de paladio (Johnson Matthey), se selló el recipiente y se mezcló el contenido. Las fuerzas centrífugas asimétricas duales se aplicaron durante 20 segundos a 1000 rpm y 20 segundos a 2000 rpm.

60 En la figura 2 puede verse una imagen de las partículas recubiertas producidas por obtención de imágenes de electrones retrodispersados. La forma sustancialmente esférica de las partículas recubiertas es claramente visible.

Ejemplo 2

65 Se pesaron 150 g de polvo de titanio sustancialmente esférico (<45um, Advanced Powders and Coatings, Raymor Industries) en un recipiente adecuado para el modelo de Speedmixer™ DAC600. Se añadieron 0,3 g de negro de

paladio (Johnson Matthey), se selló el recipiente y se mezcló el contenido durante 3 x 20 segundos a 2000 rpm.

En la figura 3 puede verse una imagen de SEM de las partículas recubiertas producida por obtención de imágenes de electrones retrodispersados.

5 Ejemplo 3

10 Se pesaron 25g de polvo de titanio HDH irregular (<45 um, Chemetall Industries) en un recipiente de Speedmixer™ adecuado para el modelo de Speedmixer™ DAC 150FVZ y se añadieron 0,05 g de negro de paladio. Se selló el recipiente y se mezcló usando un ciclo con un período de mezcla de 3 x 20 segundos. En la figura 4 se muestra una imagen de SEM del paladio disperso sobre la superficie de las partículas primarias irregulares de Ti.

Ejemplo 4

15 Se pesaron 30 g de perlas de óxido de zirconio sustancialmente esféricas y totalmente densas (YTZ Grinding Media, Tosoh Corp.) y 0,06g de negro de paladio en el recipiente de Speedmixer™ adecuado para el modelo de Speedmixer™ DAC 150FVZ. Se selló el recipiente y se mezcló durante 3 x 20 segundos.

20 La imagen de SEM de la figura 5 muestra la dispersión del paladio sobre la superficie de las perlas de circonia sustancialmente esféricas.

Ejemplo 5

25 Se pesaron 30 g de polvo de titanio sustancialmente esférico (detallado en el ejemplo 1) y 0,06 g de polvo de negro de rutenio (Johnson Matthey) en el recipiente de Speedmixer™ adecuado para el modelo de Speedmixer™ DAC 150FVZ. Se selló el recipiente y se mezcló usando un ciclo en el que se aplicaron fuerzas centrífugas asimétricas duales durante un total de 180 segundos a 3000 rpm.

30 La imagen de SEM de la figura 6 muestra la dispersión del polvo de rutenio sobre la superficie de los polvos de titanio sustancialmente esféricos.

Ejemplo 6

35 Se pesaron 25 g de polvo de titanio sustancialmente esférico (<45 micras, AP&C, Raymor Industries, Quebec) en un recipiente de Speedmixer™ y se añadieron 0,139 g de polvo seco de hidrogenocarbonato de tetraaminapaladio (Johnson Matthey). Se selló el recipiente y se mezcló en el modelo DAC 150FVZ durante 3 x 20 segundos. Se calentó una muestra de 5g del material resultante en una corriente de 50 ml/min del 5 % de H₂ en N₂ a 300°C durante 30 minutos.

40 Se encontró que la dispersión del paladio en la superficie del polvo de titanio, medida usando una técnica estándar de adsorción de monóxido de carbono, se encontró que fue de alrededor del 3 %.

Ejemplo 7

45 Se pesaron 25 g de polvo de titanio sustancialmente esférico (<45 micras, AP&C, Raymor Industries, Quebec) en un recipiente de Speedmixer™ y se añadieron 0,106 g de polvo seco Pd-111 hexaquis(aceto)tripaladio (II) (Johnson Matthey). Se selló el recipiente y se mezcló en el modelo DAC 150FVZ durante un período de mezcla de 60 segundos. Se calentó una muestra de 5g del material resultante en una corriente de 50 ml/min del 5 % de H₂ en N₂ a 300°C durante 30 minutos.

50 La dispersión del paladio sobre la superficie del polvo de titanio, medida usando una técnica estándar de adsorción de monóxido de carbono, se encontró que fue de alrededor del 3,5 %.

Ejemplo 8

55 Se pesaron 12 g de perlas de alúmina de 1 mm (SASOL, código de producto 1.0/160) en un recipiente adecuado para el modelo de Speedmixer™ DAC 150FVZ. Se añadieron 0,067g de polvo seco de hidrogenocarbonato de tetraaminapaladio (Johnson Matthey), equivalente a Pd al 0,2 % en peso en el material recubierto final. Se selló el recipiente y se sometió a un período de mezcla de 60 segundos. La composición resultante se calentó a 500°C en una atmósfera de aire durante un período de dos horas, durante el cual se descompuso la sal de paladio.

60 La dispersión del paladio sobre las perlas de alúmina, medida usando una técnica estándar de adsorción de monóxido de carbono, se encontró que fue de alrededor del 4 %.

65

Ejemplo 9

Una aleación sólida de CPTi (AP&C, polvo de <45 micras) + Pd al 0,2 % en peso se preparó por prensado isostático en caliente de polvo esférico de CPTi recubierto con Pd usando las fuerzas centrífugas asimétricas duales. El prensado isostático en caliente se realizó a 930°C durante 4 horas a 100MPa.

5 El comportamiento de corrosión de la aleación anterior se comparó con el de un grado de titanio forjado (aleación de Ti-Pd de grado 7 ASTM - Timet UK Ltd.). Las curvas de polarización se midieron sobre superficies molidas a 1200 granos, se lavaron en agua desionizada, se enjuagaron en etanol y luego se secaron. Los ensayos se realizaron en 150 ml de HCl 2M a 37°C inmediatamente después de la limpieza de la superficie.

10 Las curvas de polarización, mostradas en la figura 7, se midieron después de 30 minutos de inmersión a potencial de circuito abierto. Los barridos se llevaron a cabo de -200mV a +700mV, en relación con el potencial de circuito abierto, a 1mV/segundo. Se realizaron pruebas usando un electrodo de calomelano saturado (SCE) como electrodo de referencia y alambre de Pt como contraelectrodo. Como puede verse, la resistencia a la corrosión de la aleación producida según la presente invención es sustancialmente la misma que la de la aleación comercialmente disponible.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para recubrimiento de partículas primarias con partículas secundarias usando fuerzas centrífugas asimétricas duales en el que, las partículas primarias comprenden al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en grupo IVB, grupo VB, grupo VIB, grupo VIIB y grupo VIII de la tabla periódica, o (b) al menos una cerámica que comprende al menos uno de silicio, circonio, aluminio, itrio, cerio o titanio; las partículas secundarias comprenden al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en grupo VIII, grupo IB y grupo IIIA de la tabla periódica, o sal de los mismos; y en el que las partículas secundarias son más maleables que las partículas primarias.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en el que con respecto a (a), el al menos un metal comprende un solo metal, una mezcla de metales, una aleación o una combinación de los mismos.
- 15 3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que con respecto a (a), el al menos un metal comprende titanio, molibdeno, tungsteno, níquel o hierro.
- 20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas primarias son sustancialmente esféricas, irregulares o una combinación de las mismas.
- 5 5. Método según la reivindicación 4, en el que las partículas primarias son sustancialmente esféricas.
6. Método según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que las partículas primarias son sustancialmente esféricas y tienen un diámetro promedio de aproximadamente $\leq 2000 \mu\text{m}$.
- 25 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la forma de las partículas primarias permanece sustancialmente inalterada durante el recubrimiento.
- 30 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas secundarias comprenden un solo metal, una mezcla de metales, una aleación, una sal de metal o una combinación de los mismos.
- 35 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas secundarias comprenden al menos uno de platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, osmio, plata, oro, cobalto, cobre, níquel, hierro o aluminio.
- 40 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el recubrimiento de las partículas secundarias sobre las partículas primarias es en forma de película o en forma de partículas discretas.
- 45 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que medios de molienda ayudan al recubrimiento de las partículas primarias con las partículas secundarias.
12. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se aplican las fuerzas centrífugas asimétricas duales durante un período continuo o agregado de 1 segundo a 10 minutos.
13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la velocidad de las fuerzas centrífugas asimétricas duales es de 200 rpm a 3000 rpm.
14. Método según la reivindicación 8, en el que cuando las partículas secundarias comprenden al menos una sal de metal y en el que las partículas recubiertas se procesan además por medios químicos y/o térmicos.
- 50 15. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, que comprende, además las etapas de:
 - (a) compactar las partículas recubiertas; y
 - (b) formar una aleación o cermet a partir de las mismas.
- 55

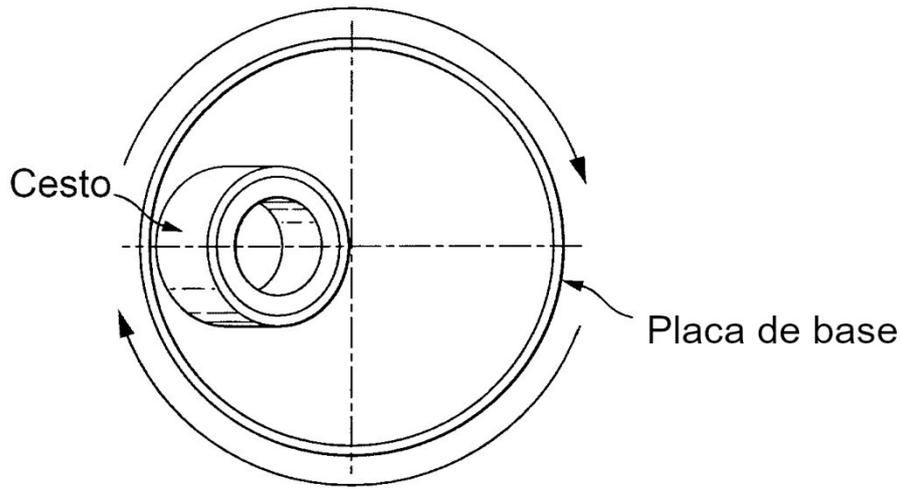


FIG. 1A

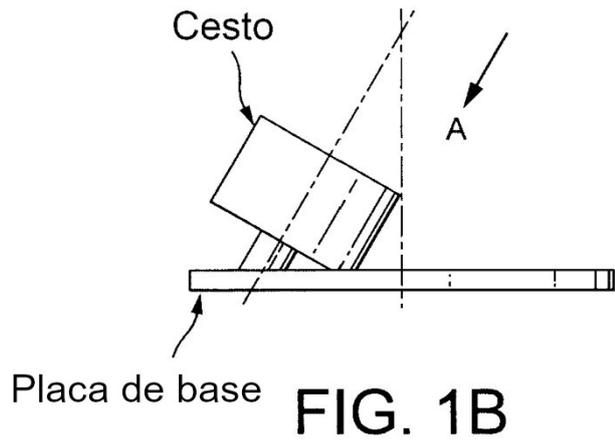


FIG. 1B

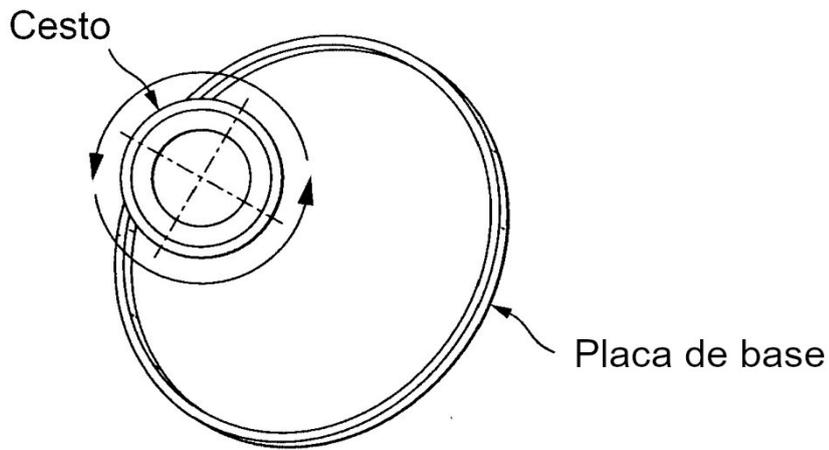


FIG. 1C

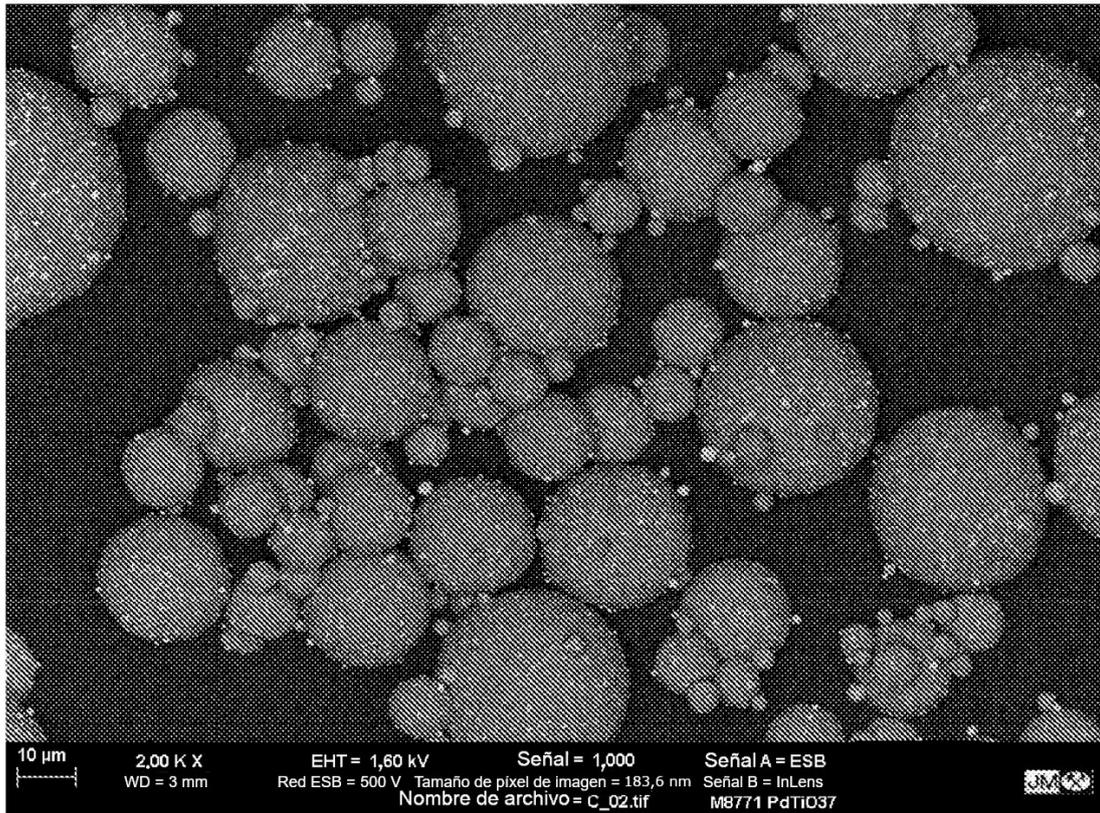


FIGURA 2

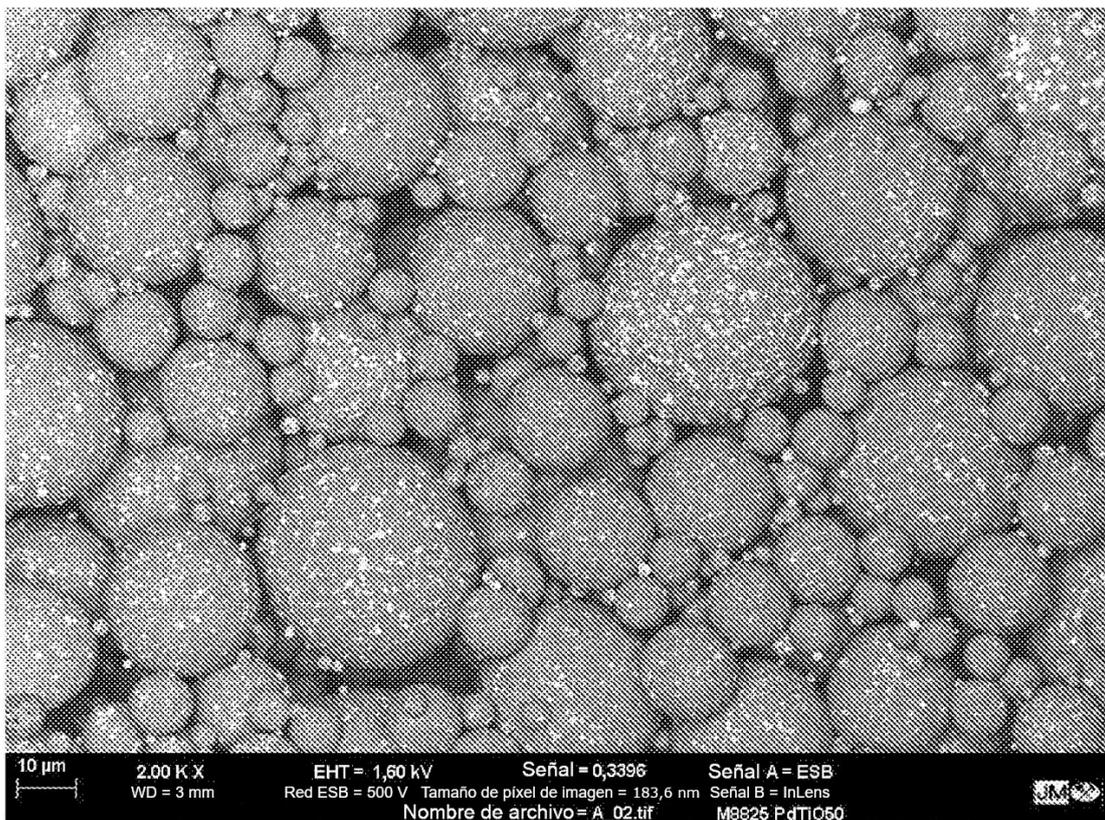


FIGURA 3

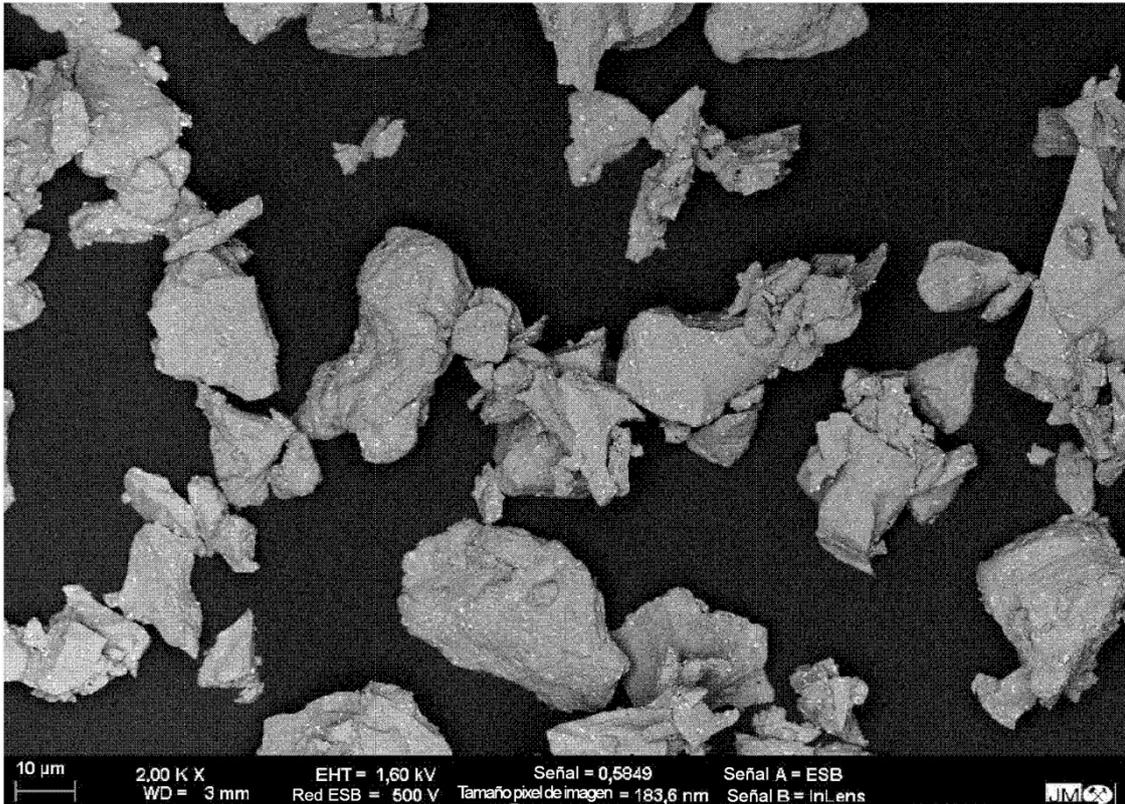


FIGURA 4

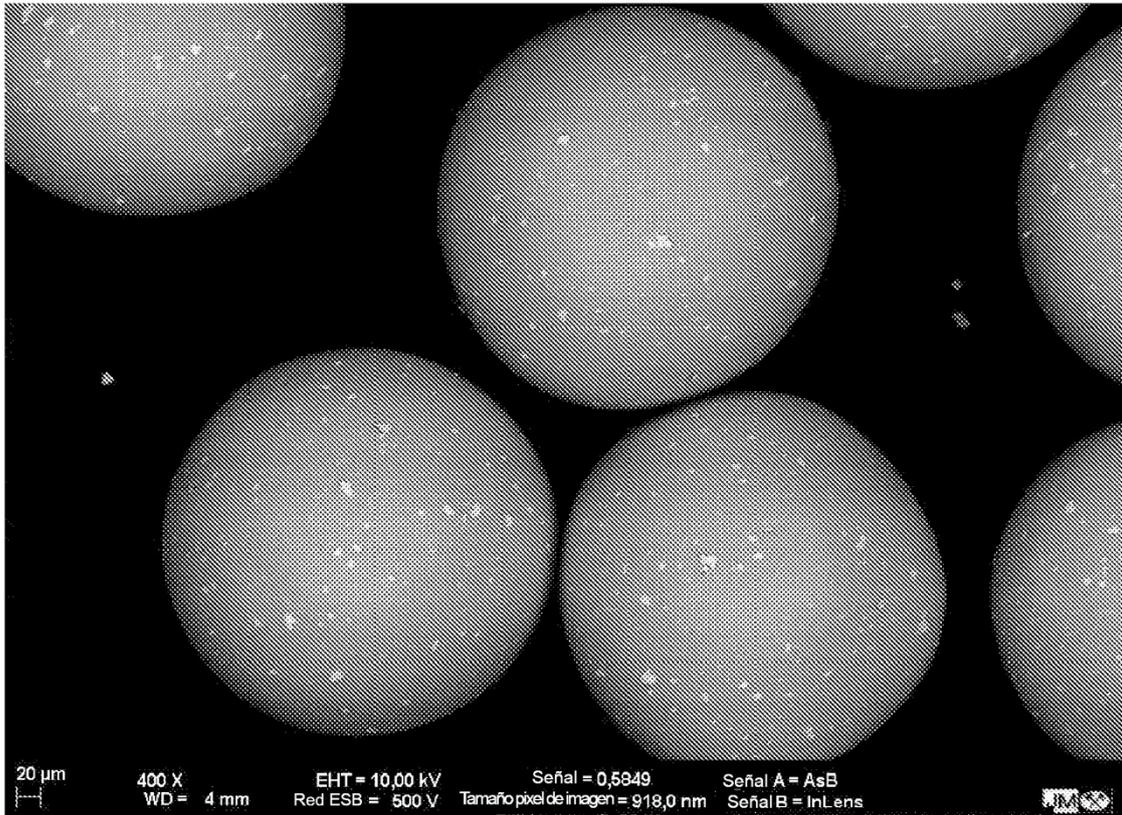


FIGURA 5

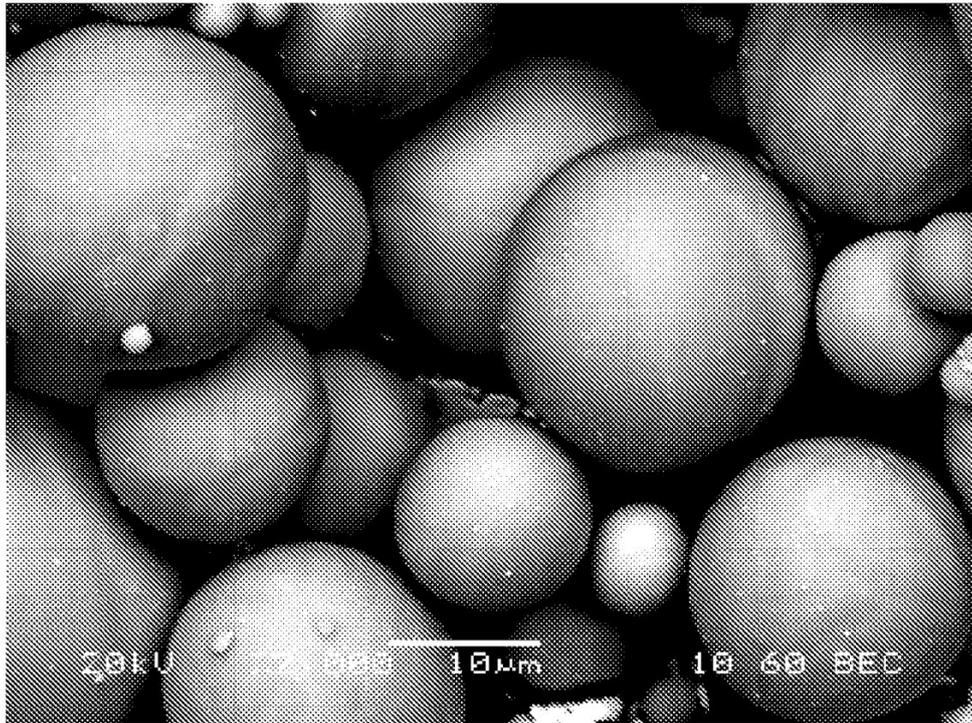


FIGURA 6

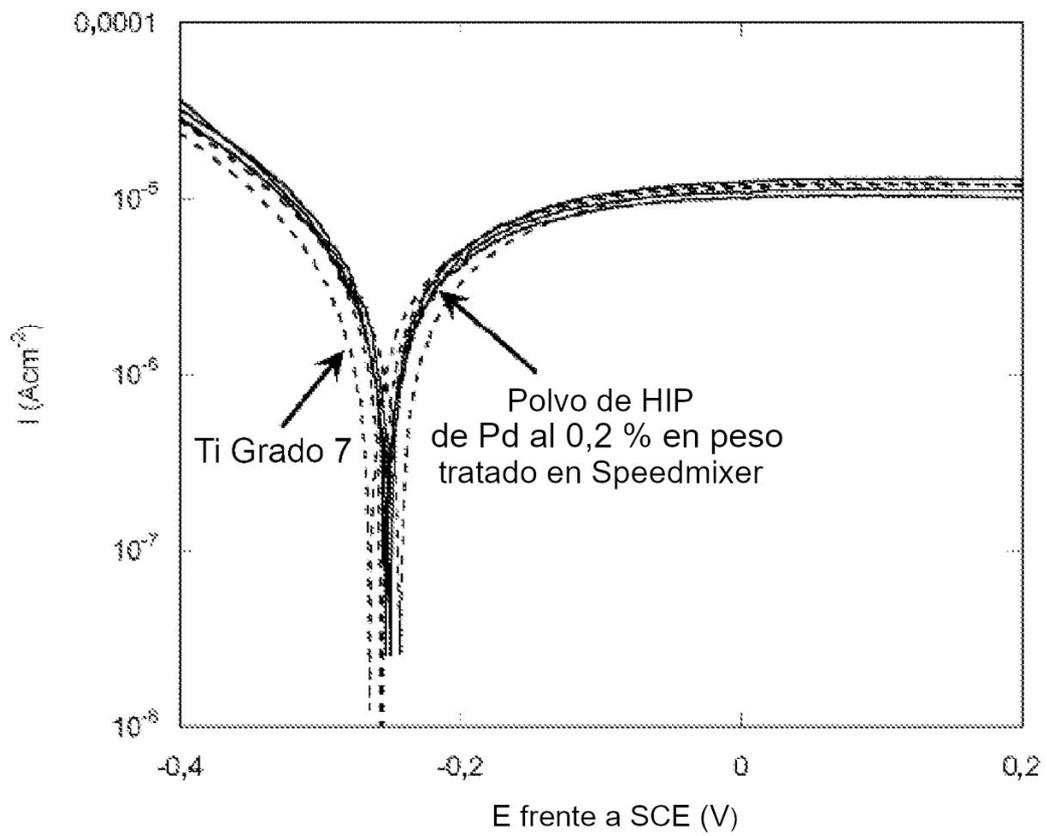


FIGURA 7