

258833

PATENTE DE INVENCION

B 899.

258833



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de metal puro"

Solicitante: PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et
Electrometallurgiques, entidad francesa, residente
en 23, Rue Balzac, PARIS, Francia.

El presente invento, que resulta de las investigaciones de los Señores Jacques COURSIER y Michel MOUTACH concierne a la preparación del niobio y/o del tántalo por reducción carbotérmica de sus óxidos y concierne, en particular, a un procedimiento de obtención

258833



- 2 -

de tántalo puro, de niobio puro y/o de aleaciones puras de tántalo y de niobio.

- Se conoce, por una parte, que puede obtenerse industrialmente niobio o tántalo, más o menos puro por
5. diversos procesos; entre otros: por reducción del hemipen-
tóxido de niobio o de tántalo puro por un metal reductor,
tal como el aluminio, el calcio, el magnesio por ejemplo;
por reducción del pentacloruro de niobio o de tántalo
puro por el hidrógeno; por reducción del fluoruro doble de
10. tántalo y de potasio o de niobio y de potasio por el
sodio; o aun por electrólisis ignea del fluotantalato o
del fluoniobato de potasio.

- Estos diversos procedimientos presentan inconve-
nientes más o menos graves, y en particular, muy raramente
15. permiten obtener un metal puro y dúctil; y esto, de
manera económica y evitando la preparación de compuestos
intermediarios, más o menos difíciles de producir puros,
y/o costosos.

- Por otra parte, se conoce preparar niobio o
20. tántalo por reducción carbotérmica de sus óxidos,
efectuándose tal reducción en varias etapas. En una
primera etapa, se calienta primero a 1650-1700°C una mezcla
estequimétrica de carbono y de óxido de niobio o de
tántalo y se obtiene una mezcla no dúctil al 95% más o
25. menos de metal, rica en oxígeno y en carbono; esta
mezcla a continuación se tritura y después de haber
corregido su razón $\frac{C}{O}$, se calienta durante varias horas a
una temperatura de unos 1700-2000°C, produciendo así
una nueva mezcla, igualmente no dúctil, conteniendo unos
30. 98% de metal aun rico en oxígeno y en carbono. Esta



- mezcla es hidrogenada, triturada y calentada bajo vacío durante varias horas a una temperatura comprendida entre 1800 y 2100°C, después de la adición de un poco de pentóxido de dicho metal; se obtiene entonces un metal
5. dúctil relativamente puro, conteniendo del 0,05 al 0,10% de carbono y 500 ppm de oxígeno poco más o menos. Tal procedimiento está descrito, entre otros, en la comunicación del Sr. F. JOLY en la segunda Conferencia Internacional de las Naciones Unidas sobre la utilización de la energía atómica para fines pacífico (Ginebra 1958) A/CONF. 15/P/1274 - Nuclear Sciences Abstr. nº 8 (suppl.) 30/4/1959 - p. 908.

- El presente invento tiene por objeto un procedimiento de obtención de tántalo puro, de niobio puro y
15. de aleaciones puras tántalo-niobio, conteniendo directamente menos del 0,15 % en peso de carbono y menos del 0,8 % en peso de oxígeno y, con preferencia, de unos 100 a 700 ppm de carbono y de unos 500 a 1000 ppm de oxígeno.

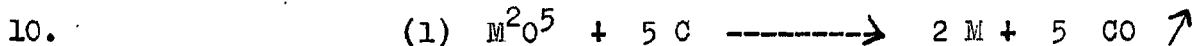
- El invento tiene igualmente por objeto un
20. procedimiento de obtención de tántalo, de niobio y de aleaciones tántalo-niobio dúctiles presentando una dureza Vickers cuando más igual, aun inferior a 80. El invento tiene, además, por objeto un procedimiento de fabricación de niobio, de tántalo y de aleaciones de niobio-tántalo
25. eventualmente directamente fusibles, sin haber sido previamente sometidos a un tratamiento de concreción.

Los otros objetos del invento se expondrán en el transcurso de las explicaciones siguientes.

- El procedimiento, objeto del presente invento,
30. comprende las fases siguientes:



- mezclar polvo, que consiste esencialmente en hemipentóxido de niobio y/o de tántalo, cuyo tamaño de los granos es cuando más igual a 0,8 milímetro, con otro polvo, consistiendo esencialmente en carbono, cuyo tamaño de los granos es cuando más igual a 0,8 milímetro, siendo la cantidad de óxido así puesta en contacto con el carbono superior a la correspondiente a la razón estequimétrica de la reacción de reducción siguiente :



en la cual M representa el tántalo y/o el niobio ;

- calentar la mezcla, así obtenida, a una temperatura comprendida entre unos 2000°C y unos 2500°C, de manera que la reacción, definida más arriba, se produzca.

15. La demandante ha definido en efecto que, para obtener directamente niobio puro, tántalo puro, o aleaciones puras tántaloniobio por reducción carbotérmica, es indispensable, por una parte, que la razón molar

20. óxido metálico de los elementos puestos en reacción sea carbono

superior a la razón estequimétrica siguiente la ecuación (1) a saber 0,200 y, con preferencia, sea comprendida entre 0,201 y 0,210 y, por otra parte, que el óxido metálico y el carbono sean previamente obtenidos en forma

25. fina, siendo el tamaño de los granos de óxido y de carbono cuando más igual a 0,8 mm y, con preferencia, comprendido entre unos 0,3 mm y 0,08 mm.

30. Esto está claramente demostrado en los dos cuadros siguientes. El cuadro nº I muestra la influencia de la granulometría sobre la dosis en carbono del metal



obtenido, siendo el carbono la impureza que molesta más.

El cuadro nº II muestra la influencia de la razón molar $\frac{M^{2.5}}{C}$ sobre las dosis en carbono y en óxido metálico

residuarias en el metal obtenido; indiquemos además, a

5. este respecto, que la dosis de oxígeno aumenta rápidamente cuando esta razón molar llega a ser inferior a la razón estequiométrica.

Cuadro I

Granulometría (mm)	1,21-0,8	0,8-0,31	0,31-0,16	0,16-0,08	<0,08
C (%)	0,3	0,15	0,035	0,05	0,065

Cuadro II

$\frac{M^{2.5}}{C}$	0,200	0,201	0,204	0,210
C (ppm)	> 3000	aproximadam. 400 - 800	aproximad. 150 - 300	aproximad. 400 - 800
O ² (%)	>0,1	aproximad. 0,05 - 0,1	aproximad. 0,05 - 0,1	aproximad. 0,5 - 1,0

25. El carbono utilizado puede ser de cualquier origen y, sin que esta lista pueda considerarse como limitativa, carbón vegeta, cok de petróleo crudo o calcinado, carbonos químicamente epurados, hidratos de carbonos cokefiados y calcinados, carbono obtenido por destilación



24333

eventualmente al propio contacto de partículas de óxido, etc...

Según un modo de aplicación particular del presente invento, se utiliza negro de carbono (carbon black) que no contenga ceniza, previamente calcinado bajo vacío a una temperatura

5. superior a 1300°C y, con preferencia, de unos 2100°C poco más o menos.

Además, el hemipentóxido metálico utilizado es sensiblemente puro y su tanto por ciento de pureza es, con preferencia, superior al 99% y de unos 99,5 %. La puesta en contacto íntimo del óxido de tántalo y del carbono es realizada por todo proceso de mezcla conocido en sí, y, por ejemplo, por braceaje, amasadura, trituración, aglomeración, etc.

15. Según una forma de realización preferencial, aunque no limitativa, del presente invento, la mezcla, obtenida, después de la amasadura regular, entre otros, es a continuación aglomerada, por ejemplo en forma de pastillas obtenidas por compresión. La demandante ha encontrado así que resultados interesantes se obtienen, en particular, cuando se utilizan pastillas cuya razón entre la altura y el diámetro es inferior a 1 y de 0,3 sobre poco más o menos, cosa que, sin ser limitativa, constituye también un objeto del invento.

25. La demandante ha, por otra parte, demostrado que la reacción de reducción, según la reacción (1) mencionada más arriba, es realizada por calentamiento con preferencia bajo vacío inferior al milímetro de mercurio y, por ejemplo, de algunas decenas de micrones, a una temperatura comprendida entre 2000°C y 2500°C aproximadamente y, con preferencia, de unos 2150°C \pm 50°C sobre poco más o menos

30.



- para el niobio y de unos $2350^{\circ} \pm 50^{\circ} C$ sobre poco más o menos para el tántalo, en un crisol constituido esencialmente de carbono, más precisamente de grafito. Este crisol es previamente cubierto, interiormente, de una capa fina
5. consistiendo esencialmente en tántalo y/o niobio y/o carburo de tántalo y/o niobio, cuyo espesor es inferior a 1 mm y, con preferencia, de 0,5 mm aproximadamente, cosa que constituye otro objeto del presente invento.
- Según una forma de realización preferencial,
10. aunque no limitativa, tal capa, consistiendo esencialmente en carburo metálico y metal, se obtiene por reducción carbotérmica de óxido de niobio y/o de tántalo, por concreción, a una temperatura superior a $2000^{\circ}C$ y, con preferencia, de unos $2300^{\circ}C$, de una capa, consistiendo esencialmente en
15. hemipentóxido de niobio y/o de tántalo con una parte del carbono que constituye el crisol. Así, por ejemplo, tal revestimiento se realiza de la siguiente manera : se unta la pared interna del crisol de grafito con una capa de hemipentóxido de niobio y/o de tántalo, de una espesura
20. del milímetro sobre poco más o menos; se calienta entonces este crisol a $2300^{\circ}C$ poco más o menos, de tal manera que el grafito del crisol reacciona con el óxido, formando una capa que consiste esencialmente en carburo metálico y en metal.
25. El metal puro, obtenido según el presente invento, es eventualmente puesto en polvo, luego calcinado por calentamiento bajo vacío. De manera de facilitar esta pulverización del metal, se lo transforma primeramente en su hidruro, mucho más frágil. La demandante ha demostrado
30. que tal hidruración puede realizarse directamente en el



horno de obtención ; es así que, según una forma de realización preferencial del invento, se inyecta hidrógeno en el horno en el cual previamente se ha realizado el tratamiento de reducción carbotérmica, objeto del presente invento, en el transcurso de la fase de enfriamiento del metal así obtenido, cuando la temperatura es inferior a 800°C, y con preferencia de unos 650°C. Esto constituye igualmente un objeto del presente invento.

10. El hidruro metálico es entonces finamente triturado, pasado por el tamiz 400, cuya abertura de malla es de 37,5 micrones, desgasificado por calentamiento a 1000°C aproximadamente bajo vacío, luego calcinado y en fin eventualmente laminado en frío en forma de palastros de espesor variable.

15. Los siguientes ejemplos, que no pueden en nada considerarse como limitativos, tienen por único fin ilustrar los diversos objetos del presente procedimiento.

EJEMPLO 1

Se mezcla íntimamente por braceaje regular :

20. - 522,35 g de "Carbon black", previamente calcinado durante 1/2 hora a 2100°C bajo vacío, triturado y tamizado en el tamiz 200 (abertura de la malla 0,08 mm), con
25. - 4121 g de hemipentóxido de tántalo, previamente tamizado en el tamiz 55 (abertura de la malla 0,31 mm), cuyas impurezas dosificadas espectrográficamente son las siguientes :



1-5833

- Al 0,01 % : Nb 0,1
- Cu 0,005 % : Na huellas
- Si 0,01-0,02 % : Sn huellas
- Fe 0,01-0,02 % : Mn huellas ligeras
- 5. Ti invisible : C 0,009-0,01 %

La intima mezcla así obtenida se divide entonces en fracciones sensiblemente iguales que a continuación se prensan para obtener pastillas, cuya densidad es vecina de 2,2 de 88 mm de diámetro y 35 mm de espesor.

- 10. Estas pastillas se colocan en un crisol de grafito, previamente revestido interiormente, tal y como ya se ha dicho anteriormente, de una capa de 0,5 mm aproximadamente, consistiendo esencialmente en carburo de tántalo y tántalo metálico ; y esto, al igual que la tapa de grafito que tapará dicho crisol. Crisol y tapa se han igualmente y
- 15. previamente perforado de agujeros.

El crisol, conteniendo dichas pastillas y tapado con su tapa, se coloca en la zona de calentamiento del resistor de un horno eléctrico. Se hace entonces el vacío y, cuando éste es de unos 30 micrones, se calienta progresivamente el horno para alcanzar, en cerca de 75 minutos, una temperatura vecina de 2350°C, que se mantiene a continuación durante 150 minutos sobre poco más o menos. Se para entonces el calentamiento y se le deja enfriar.

- 20.
- 25. Después de unos veinte minutos, cuando la temperatura es de unos 650 a 700°C, se inyecta entonces hidrógeno en el horno y se mantiene una ligera sobrepresión de hidrógeno durante cerca de una hora.

Se recuperan entonces unos 3120 g de hidruro de tántalo que se tritura y se tamiza en el tamiz 400

- 30.



052833

(abertura de malla 37,5 micrones). Este polvo a continuación se lava en agua regia de manera de eliminar el hierro, introducido en el transcurso de la trituración, luego se seca y se descompone bajo vacío por calentamiento a cerca de 1000°C.

5.

Se obtiene así tántalo puro conteniendo cerca de 0,025 % de carbono; su aumento de peso, por calcinación a 900°C en presencia de oxígeno, es del 21,9% sobre poco más o menos, mientras el peso teórico del tántalo, perfectamente sin oxígeno inicialmente, sería del 22,11 %.

10.

Este metal puro es dúctil y su dureza Vickers es de unos 65.

EJEMPLO 2

Al igual que el ejemplo 1, se preparan pastillas a partir de :

15.

- 442 g de negro de carbono previamente calcinado durante 1/2 hora a 2100°C bajo vacío, triturado y tamizado en el tamiz 200, con

- 2000 g de hemipentóxido de niobio previamente tamizado en tamiz 55, presentando la siguiente composición :

20.

Nb ² O ⁵	99,5 %	Fe ² O ³	0,01 - 0,02 %
Ta ² O ⁵	indosificable	P ² O ⁵	huellas
SiO ²	0,1 - 0,3 %	Na ² O	cerca del 0,02 %
TiO ²	0,015-0,04 %	Metales pesados ...	huellas

25.

Se obtienen entonces pastillas cuya densidad es vecina de 1,3.

El crisol, cubierto interiormente de una capa de 0,5 mm consistiendo esencialmente en carburo de niobio y niobio metálico, y conteniendo dichas pastillas, es calentado en 95 minutos, bajo un vacío de unos 40 micrones, a una

30.



3333

temperatura vecina de 2150°C, en la cual se le mantiene durante 75 minutos aproximadamente.

El horno, luego se enfria bajo vacío durante unas 2 horas y se obtiene entonces un bloque de 1400 g de

5. niobio, cuya dosis de carbono es del 0,02 % y la de oxígeno del 0,2 % sobre poco más o menos, que puede prensarse luego fundirse bajo vacío en un horno eléctrico de arco de electrodo consumible.

EJEMPLO 3

10. Se mezcla íntimamente :
- una mezcla consistiendo substancialmente en 45,82 partes en peso de hemipentóxido de niobio y 39,11 partes en peso de hemipentóxido de tántalo y tamizado en el tamiz 200, con
 - - 15,07 partes en peso de negro de carbono, previamente calcinado a 2100°C tamizado en el tamiz 55. La mezcla así
15. obtenida luego se pastilla, como se ha descrito en los ejemplos 1 y 2 y las pastillas se colocan en un crisol de grafito cuya pared interior se ha revestido previamente de una capa de cerca de 0,5 mm, consistiendo en carburo de
20. niobio y/o tántalo y en niobio y/o tántalo.

Luego este crisol se calienta en 60 minutos aproximadamente bajo un vacío de 30 a 40 micrones, a 2300° - 2350°C aproximadamente, temperatura en la cual se le mantiene durante 45 minutos sobre poco más o menos.

25. Después del enfriamiento, se obtiene una aleación metálica niobio-tántalo, cuya razón ponderal de estos dos constituyentes es sensiblemente igual a 1, que contiene cerca del 0,1 % de oxígeno y 0,03 de carbono.



Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,

debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle,

en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes

de patentes presentadas en Francia con fecha 13 de junio de 1959 nº 797.424 y 22 de abril de 1960 nº 825.027

10. acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que

constituye la esencia del referido invento y por lo que

se solicita Patente de Invención por 20 años en España:

"Procedimiento de obtención de metal puro"; caracterizándose

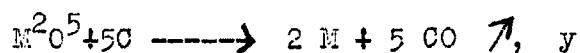
15. por lo siguiente:

1º.- Procedimiento de obtención de metal puro, del grupo consistiendo en niobio, tántalo y sus aleaciones, conteniendo menos del 0,15 % en peso de carbono y menos de 0,8 % en peso de oxígeno, por reducción carbotérmica de sus

20. óxidos a alta temperatura, caracterizado porque se mezcla un polvo, consistiendo esencialmente en hemipentóxido de dicho metal, cuyo tamaño de los granos es cuando más igual

a 0,8 mm, con otro polvo consistiendo esencialmente en carbono, cuyo tamaño de los granos es cuando más igual a

25. 0,8 mm. siendo la razón molar hemipentóxido superior a la carbono razón estequiométrica correspondiente a la reacción :



luego se calienta la mezcla, así obtenida, a una temperatura

30. comprendida entre 2000°C y 2500°C sobre poco más o menos.



2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la razón $\frac{M^{2.05}}{C}$ está comprendida entre 0,201 y 0,210.

5. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª y 2ª, caracterizado porque el tamaño de los granos de óxido está comprendido entre 0,31 mm y 0,08 mm sobre poco más o menos.

10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª a 3ª, caracterizado porque el tamaño de los granos de carbono está comprendido entre 0,31 mm y 0,08 mm sobre poco más o menos.

15. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de óxido de niobio y de carbono está calentado bajo vacío a unos 2150°C.

15. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de óxido de tántalo y de carbono está calentado bajo vacío a unos 2350°C.

20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho carbono consiste esencialmente en negro de carbono, sin contener ceniza, previamente calcinado bajo vacío a una temperatura superior a 1300°C y, con preferencia, de unos 2100°C.

25. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el metal así obtenido se pone en contacto con el hidrógeno en el transcurso de su enfriamiento a una temperatura inferior a 300°C y, con preferencia, de unos 650°C, de manera que se produce directamente en el mismo horno el hidruro metálico.

30. 9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha mezcla es calentada en un



258833

- 14 -

crisol de grafito revestido interiormente de una capa
consistiendo esencialmente en carburo de dicho metal y en
dicho metal.

5. 10^a.- Procedimiento, según la reivindicación 9^a,
caracterizado porque dicha capa es previamente producida
por reducción de una capa de óxido de dicho metal con el
carbono de dicho crisol por calentamiento a una temperatura
superior a 2000°C y, con preferencia, de unos 2300°C.

10. 11^a.- Procedimiento de obtención de metal puro;
tal y como queda substancialmente descrito en la presente
memoria.

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 10 de Mayo de 1900.

PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques
et Electrometallurgiques.

J. GOMEZ ACEBS Y MODEY