

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01805455.2

C22B 34/12 (2006.01)
C25F 1/16 (2006.01)
C25C 3/28 (2006.01)
C22B 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年10月11日

[11] 授权公告号 CN 1279194C

[22] 申请日 2001.2.20 [21] 申请号 01805455.2

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 22 [33] GB [31] 0003971.9

[32] 2000. 5. 8 [33] GB [31] 0010873.8

[86] 国际申请 PCT/GB2001/000683 2001.2.20

[87] 国际公布 WO2001/062996 英 2001.8.30

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.22

[71] 专利权人 秦内蒂克有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 C·M·瓦德-克洛斯

A·B·古德弗雷

审查员 孙红花

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

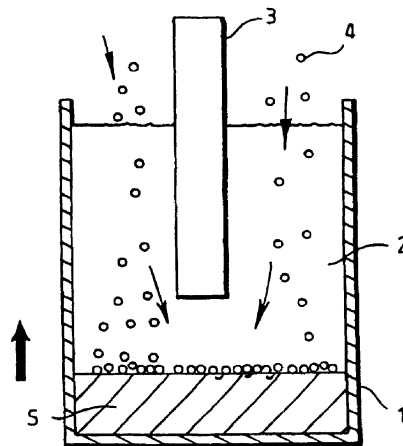
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

生产金属、半金属或合金的方法及用于该方法的原料

[57] 摘要

一种生产金属、半金属或合金的方法，其中在除去氧的条件下在 M_2Y 熔盐或盐的混合物中通过电解从金属氧化物或半金属氧化物或合金元素的氧化物混合物中除去氧，所述电解在包含具有包含尺寸大于 20 微米的颗粒和小于 7 微米的较细颗粒的双峰分布的所述氧化物的烧结体原料上进行，其中所述较细的颗粒占所述烧结体的 5-70 重量%。以及一种用于金属氧化物、半金属氧化物或合金元素的氧化物混合物的电解还原的原料，所述原料包含具有尺寸大于 20 微米所述氧化物颗粒和小于 7 微米的较细颗粒的双峰颗粒混合物的烧结体，其中，所述较细颗粒占所述烧结体的 5-70 重量%。



1. 一种生产金属、半金属或合金的方法，其中在除去氧的条件下在 M_2Y 熔盐或盐的混合物中通过电解从金属氧化物或半金属氧化物或合金元素的氧化物混合物中除去氧，其中，所述电解在包含具有包含尺寸大于 20 微米的颗粒和小于 7 微米的较细颗粒的双峰分布的所述氧化物的烧结体原料上进行，其中所述较细的颗粒占所述烧结体的 5-70 重量%。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中，所述烧结体另外通过混合粘合剂和水形成。

3. 权利要求 1 的方法，其中，所述较细的颗粒占所述烧结体的 10-55 重量%。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中，金属或半金属选自 Ti、Zr、Hf、Al、Mg、U、Nd、Mo、Cr、Nb、Ge、P、As、Si、Sb、Sm 或它们的任一种合金。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中， M_2 是 Ca、Ba、Li、Cs、Sr。

6. 根据权利要求 1 或 5 的方法，其中，Y 是 Cl。

7. 一种原料，其用于金属氧化物、半金属氧化物或合金元素的氧化物混合物的电解还原，所述原料包含具有尺寸大于 20 微米所述氧化物颗粒和小于 7 微米的较细颗粒的双峰颗粒混合物的烧结体，其中，所述较细颗粒占所述烧结体的 5-70 重量%。

8. 权利要求 7 所述的原料，其中，所述较细颗粒占所述烧结体的 10-55 重量%。

生产金属、半金属或合金的方法及用于该方法的原料

5 本发明涉及金属化合物的电解还原方面的改进，特别是还原二氧化钛生产金属钛方面的改进。

国际专利说明书 PCT/GB99/01781 描述一种通过电解还原从金属和金属氧化物中除去氧的方法。因此，在本文件中称为“电解还原法”。该方法涉及氧化物在熔盐中的电解，并且其中，在一定条件下进行电解，使得在电极表面发生氧的反应而不是盐的阳离子沉积反应，并且
10 使得氧溶解在所述电解质中。待还原的金属氧化物或半金属氧化物是固体烧结阴极形式的。

本发明人已经发展了对这种方法的改进，其大大提高了一般技术的效果和实用性。

一般技术描述如下：一种通过在 M_2Y 或盐的混合物的熔盐中电解从
15 固体金属、金属化合物或半金属 M_1O 中除去氧气的方法，其包括在一定条件下进行电解，使得在电极表面发生氧的反应而不是 M_2 的沉积反应，并且氧溶解在电解质 M_2Y 中。

M_1 选自 Ti、Zr、Hf、Al、Mg、U、Nd、Mo、Cr、Nb、Ge、P、As、Si、Sb、Sm 或它们的任何合金。 M_2 可以是 Ca、Ba、Li、Cs、Sr 的任
20 一种。Y 是 Cl。

现仅借助实施例并参考附图描述本发明，其中：

图 1 表示其中待还原的金属氧化物是团粒或粉末形式的实施方案；

25 图 2 表示其中为了把金属精制成树枝状形式而提供附加阴极的实施方案。

图 3 表示表明使用连续粉末或团粒原料的实施方案。

通过烧结金属氧化物团粒还原生产粉末

30 本发明已经确定，只要存在合适的条件，金属氧化物特别是二氧化钛或半金属氧化物的烧结团粒或粉末，可以用作上述方法中使用的电解原料。这具有以下优点：其可以非常有效直接地生产目前非常昂贵的钛金属粉末。用这种方法，团粒或粉末形式的粉末状二氧化钛优

选的是具有直径 10 微米-500 微米；更优选的是直径 200 微米的尺寸。

半金属是具有与金属相关的某些特征的元素，一个实例是硼，其它半金属对本领域技术人员是显而易见的。

在图 1 所示的实施例中，包含阴极的二氧化钛团粒 1 放置在碳阳极 3 下面的吊篮 2 中，阳极 3 位于其中包含熔盐 5 的坩埚 4 中。当氧化物团粒或粉末颗粒被还原成金属时，通过任何合适的方法保持颗粒运动来防止它们烧结，例如在流化床装置中。通过机械振动或通过吊篮下注入气体来提供搅拌。机械振动例如可以是安装在坩埚外面或安装在控制棒上的超声波换能器形式的。调节的关键变量是振动频率和振幅，以获得一定的平均颗粒接触时间，该时间足够长以产生还原，但是足够短以防止所述颗粒结合成固体块。类似的原则应用于通过气体的搅拌，但是这里气体的流量和气泡的尺寸是控制颗粒接触时间的变量。使用该技术的附加优点是由于颗粒尺寸小，粉末料批均匀快速还原。电解质的搅拌也有助于提高反应速度。

在上述实施例中，通过所述方法由二氧化钛获得钛。但是，所述方法可以应用于大多数金属氧化物来生产金属粉末。

通过 Ti 在阴极上沉积生产粉末

本发明人已经确定，如果钛从更高正电势的另一种钛源上沉积在（基于上述电解过程）阴极上，在其上沉积的钛在结构上是树枝状的。这种钛形式容易破碎成粉末，因为钛的各个颗粒仅仅通过小的区域结合在一起。

这种效果可以用来由二氧化钛生产钛。在图 2 中表示的上述方法的这种精制过程中，提供第二个阴极 6，其保持在比第一个阴极 7 更负的电势。当钛在第一个阴极上的沉积已经充分进行时，第二个电极接通，导致钛从第一个阴极上溶解并以树枝形式 8 沉积到第二个阴极上。另一个参考数字表示与图 1 相同的项目。

这种方法的优点是树枝状沉积的钛容易转变成粉末。该方法还在二氧化钛的还原过程中添加一个附加的精制步骤，其应该产生更高的产品纯度。

连续粉末原料的使用

5 本发明人已经开发的电解法的一个改进是具有连续送入的粉末和团粒形式的金属氧化物或半金属氧化物。这允许恒定的电流和更高的反应速度。碳电极对此是优选的。另外，可以使用更廉价的原料，因为可以略去烧结和/或成形阶段。氧化物粉末或团粒进料落到坩埚底部并且通过所述电解法逐渐被还原成金属、半金属或合金的半固体块。

该方法表示在图3中，其表示了制成装有熔盐2的阴极的导电坩埚1，其中插入的是阳极3。二氧化钛粉末或团粒4送入坩埚，在坩埚中，它们经过在坩埚底部的还原。粗箭头表示被还原的原料5的厚度增大。

10 用于金属氧化物电解还原的改进的原料

在W099/64638中所述的方法的问题是：为了获得氧化物的还原，必须在氧容易扩散的温度下使电接触保持一段时间。在这些条件下，钛将与其自身扩散结合，产生粘结在一起的材料块而不是自由流动的粉末。

15 本发明人已经确定，当对基本包含尺寸一般大于20微米的颗粒和小于7微米的较细颗粒的金属氧化物混合物烧结团块进行电解时，可以减轻扩散结合问题。

优选地，较细颗粒占烧结块的5-70重量%。更优选地，较细颗粒占烧结块的10-55重量%。

20 制造大约要求尺寸的粉末的高密度团粒，然后与适当比例的非常细的未烧结二氧化钛、粘合剂和水混合，并形成要求的原料形状。然后把这种原料烧结，以获得用于还原过程要求的强度。在烧结后但是在还原前所得的原料由低密度(多孔)基质中的高密度团粒组成。

25 对于烧结阶段，在原料中粉末的这种双峰分布的使用是有利的，因为它降低了成形原料在烧结过程中的收缩率。这转而降低了成形原料开裂和崩解的几率，导致在电解前不合格产品的数量减少。用于还原过程的烧结原料所需的或可用的强度是使得烧结的原料具有操作所需的强度。当在原料中使用双峰分布时，由烧结原料的开裂和崩解减少，因此，具有要求强度的烧结原料的比例增大。

30 可以使用通常的方法还原团块形式的原料并且结果是容易破碎成粉末的易碎团块。其原因是在还原过程中基质明显收缩，产生海绵状结构。但是，所述团粒收缩形成多少为实心的结构。所述基质可以向

团粒导电，但是在还原后容易破碎。

通过硫酸盐法由原矿(砂状钛铁矿(illemite))制造二氧化钛原料，金红石或锐钛矿包括许多步骤。

在这些步骤之一中，无定形浆料形式的二氧化钛经过煅烧。本发明人已经确定，二氧化钛无定形浆料可以用作电解还原法生产钛的主要原料并且其具有比晶体的煅烧二氧化钛生产成本低的优点。电解法要求氧化物粉末原料烧结成实心阴极。但是，已经发现，无定形二氧化钛不会烧结良好；即使事先与有机粘合剂混合，其也往往开裂和崩解。这是由于细颗粒尺寸的无定形物质阻止粉末在烧结前的紧密堆积而发生的。其结果是在烧结过程中的收缩大，因此产生易碎的烧结产物。但是，已经确定，如果把少量更昂贵的煅烧物质与无定形物质和有机粘合剂混合，可以获得烧结后的满意结果。该量应该是至少 5% 的煅烧物质。

15 实施例

把 1 kg 平均粒径 100 微米的来自 Richard Bay Minerals, South Africa 的金红石矿砂(二氧化钛含量 95%)与 10 重量%来自 TiOxide 公司(由硫酸盐法制造)的金红石煅烧炉出料混合，所述金红石煅烧炉出料已经在研钵和研杵中研磨以保证细的颗粒团聚尺寸。向其中加入另外 2 重量%的粘合剂(甲基纤维素)，并且用机械振荡器把全部混合料振荡 30 分钟，以保证产生均匀的原料。所得的材料然后与蒸馏水混合直至糊状料的稠度与油灰接近。然后手工把这种材料铺平在厚约 5 毫米的铝箔上，然后手术刀划线成边长 30 毫米的正方形。然后使该材料在 70℃ 在干燥箱中整夜干燥。在从干燥箱中取出时，然后可以从铝箔上剥离并按照用手术刀标记的把所述金红石切成正方形。粘合剂为所述原料提供了显著的强度，因此能够在每个正方形的中心钻一个 5 毫米直径的孔，以便在以后的阶段中安装在电极上。由于在烧结阶段预计没有收缩，所以，在计算所述孔的尺寸时没必要计算收缩余量。

把大约 50 个正方形的金红石装入室温的空气中的炉中，然后接通炉子并按其自然速度加热到 1300℃(加热时间约 30 分钟)。在该温度保温 2 小时后，关闭炉子并使其自然冷却(开始时每分钟约 20℃)。当所述金红石低于 100℃ 时，从炉中取出并堆叠在用作电流载体的 M5 有

螺纹的不锈钢棒上。装载的金红石总量为 387 克。这种形式的原料的体积密度测量为 $2.33 \pm 0.07 \text{ kg/l}$ (即 55%致密度), 并且发现其用于操作的强度是足够的。

5 然后使用在上面提及的专利申请中描述的方法, 在 1000°C 的电解质温度、在最高 3V 下电解所述原料 51 小时。清洗并去除电极棒后所得的材料重 214 克。氧和氮分析表明这些填隙子的含量分别为 800 ppm 和 5 ppm。产品的形式非常类似于原料的形式, 但是颜色发生了变化并有轻微的收缩。由于制造所述原料所用的方法, 所述产品是易碎的并且可以用手指和钳子破碎成非常细的粉末。部分颗粒较大, 所以, 使
10 该材料通过 250 微米的筛子。在使用这种简单的破碎技术之后, 约 65 重量%的材料可以通过 250 微米的筛子。

所得的粉末在热水中洗涤, 以除去盐和非常细的颗粒。然后在冰醋酸中洗涤, 以除去 CaO , 然后, 最终在水中再次洗涤, 以除去所述酸。然后在干燥箱中在 70°C 整夜干燥所述粉末。

15 结果表示为获得实用的烧结后原料强度所需的煅烧炉出料的浓度。在 1300°C 约需要 10%, 在 1200°C 约需要 25%, 在 1000°C 需要至少 50%, 但是仍然产生结合非常弱的原料。

所用的煅烧炉出料可以用更廉价的无定形 TiO_2 代替。对于这种“基质”材料的关键要求是其容易烧结并且在烧结过程中有明显的收缩。
20 满足这些标准的任何氧化物或氧化物混合物是实用的。对于 TiO_2 , 这意味着颗粒尺寸必须小于约 1 微米。估计应该存在至少 5%的煅烧材料, 以便为烧结产物提供任何明显的强度。

原料团粒不必是金红石矿砂, 而是可以通过烧结和破碎过程制造, 原则上, 没有原因提出不可以通过这种方法制造合金粉末。估计
25 其它金属粉末也可以通过这种方法制造。

金属泡沫的生产

本发明人已经确定, 可以使用上述方法通过电解制造金属或半金属泡沫。最初, 制备泡沫状金属氧化物或半金属氧化物预成型体, 然后
30 通过在熔盐 M_2Y 或盐的混合物中电解从所述泡沫结构的金属氧化物预成型体除去氧, 其包括在一定条件下进行电解, 使得在电极表面上发生氧的反应而不是 M_2 沉积并且氧溶解在电解质 M_2Y 中。

钛泡沫对于许多应用如过滤器、医用植入物和结构填料都是有吸引力的。但是到目前为止，没有发现可靠的方法制备钛泡沫。部分烧结的合金粉末与泡沫类似，但是由于钛合金粉末的成本高而导致生产成本高，并且可以获得的孔隙率限制为约40%。

5 本发明人已经确定，如果制备出泡沫状烧结二氧化钛预成型体，那么，可以通过使用上述电解法使其还原成固体金属泡沫。可以使用各种已经确定的方法由二氧化钛粉末来生产泡沫状二氧化钛材料。要求所述泡沫状预成型体必须具有开口气孔，即相互连借并与外界相通的气孔。

10 在一种优选的实施方案中，把天然或合成聚合物泡沫浸润金属(例如钛)或半金属氧化物浆料，干燥并烧成以除去有机泡沫，留下开口的“泡沫”，其是原始有机泡沫的翻转体。把烧结的预成型体电解还原以使其转变成钛或钛合金泡沫。然后洗涤或真空蒸馏以除去盐。

15 在一种供选择的方法中，把金属氧化物或半金属氧化物粉末与有机发泡剂混合。这些物质通常是两种液体，在混合时，二者反应放出发泡气体，然后固化得到具有开口或闭口气孔结构的固化泡沫。在产生泡沫之前，把金属或半金属粉末与前驱体液体的一种或两种混合。然后烧成所述泡沫以除去有机物，留下陶瓷泡沫。这种陶瓷泡沫然后电解还原以获得金属、半金属或合金泡沫。

20

合金金属基复合材料(MMC)的生产

用陶瓷纤维或颗粒如硼化物、碳化物和氮化物增强的金属、半金属或合金 MMC 已知是难以生产且昂贵的。对于 SiC 纤维增强钛合金 MMC，现有方法都使用固态扩散结合来生产 100%致密的复合材料并且
25 仅仅在热压之前使金属和纤维混合的方式不同。目前的方法以箔、丝或粉末形式引入金属，或者通过等离子喷雾沉积到纤维排列上、或通过用金属、半金属或合金蒸气包覆单根纤维来引入金属。

对于颗粒增强钛合金 MMC，优选的传统生产方法是通过粉末混合和热压。液相法通常不是优选的，因为存在由液相形成的相的尺寸和分布问题。但是，通过金属和陶瓷粉末的混合获得陶瓷颗粒的均匀分布
30 也是困难的，特别是当粉末具有不同的尺寸范围时，使用钛粉末总是这样的情况。在所提出的方法中，把细陶瓷颗粒如二硼化钛粉末与二

氧化钛粉末混合，以便在烧结和电解还原之前获得均匀的混合物。在还原后，把产物洗涤并真空退火以除去盐，然后热压获得100%致密的复合材料。根据反应化学，陶瓷颗粒或者通过电解和热压保持不变，或者被转变成然后成为增强剂的另一种陶瓷材料。例如，在二硼化钛的情况下，陶瓷与钛反应形成一硼化钛。在所述新方法的一种变化中，把细金属粉末与二氧化钛粉末混合代替陶瓷增强粉末，意图是通过与钛或另一种合金元素或多种合金元素反应形成细分散的硬质陶瓷或金属间化合物相。例如，可以加入硼粉，并且它在钛合金中反应形成一硼化钛颗粒。

10 本发明人已经确定，为了生产纤维增强 MMC，单个的 SiC 纤维可以涂敷适当厚度的氧化物/结合剂浆料(或用于合金的混合氧化物浆料)，或者纤维可以与氧化物泥料或浆料混合，产生由在氧化物和结合剂基质中的平行纤维组成的预制板，或者可以由氧化物浆料或泥料浇注或压制在合适位置含有硅纤维的复杂三维形状。所述涂敷的纤维、
15 预制板或三维形状然后可以制造成电解池的阴极(有或没有预烧结步骤)，并通过电解法把二氧化钛还原成涂敷在所述纤维上的金属或合金。然后洗涤所述产物并真空退火以除去盐，然后热等静压以产生100%致密的纤维增强复合材料。

20 金属、半金属或合金部件的生产

本发明人已经确定，使用上述方法通过电解可以制造金属或半金属或合金部件。

近净尺寸的钛或钛合金部件可以通过电解还原由二氧化钛的混合物或二氧化钛与合适的合金元素氧化物的混合物制得的所述部件的陶瓷复制品来制备。陶瓷复制品可以使用公知的陶瓷制品生产方法的任
25 一种来生产，包括压制、注射成型、挤出和注浆，然后烧成(烧结)，如前所述。通过在电解池中或者在随后的操作步骤中加压或不加压烧结可以获得完全致密的金属部件。应该考虑在转变成金属或合金过程中部件的收缩，使得陶瓷复制品按比例大于所需的部件。

30 该方法具有生产接近最终要求的净形状的金属或合金部件的优点。并且可以避免与其它成型方法如加工或锻造相关的费用。该方法特别适用于小的复杂形状部件。

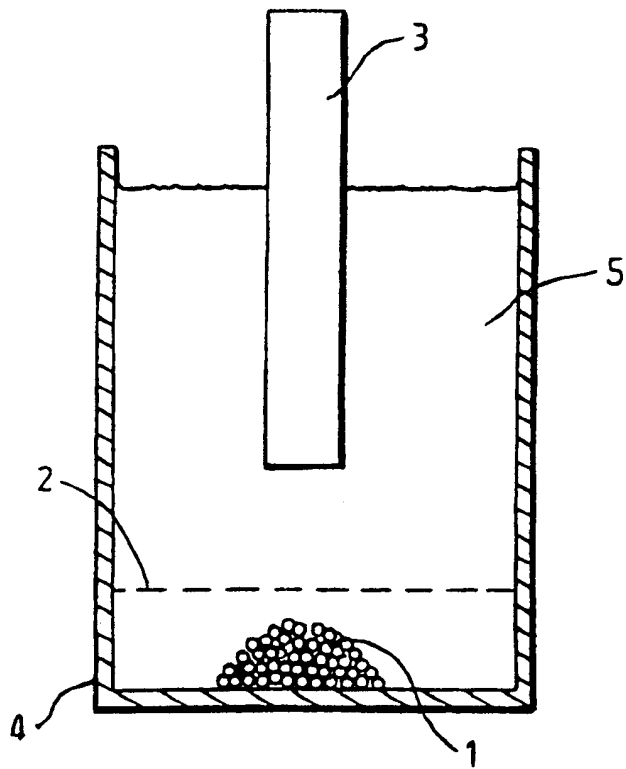


图 1

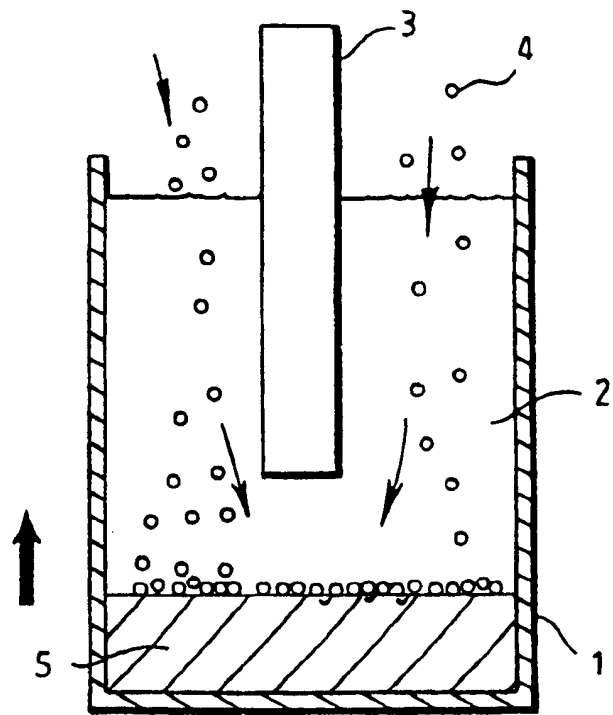


图 3

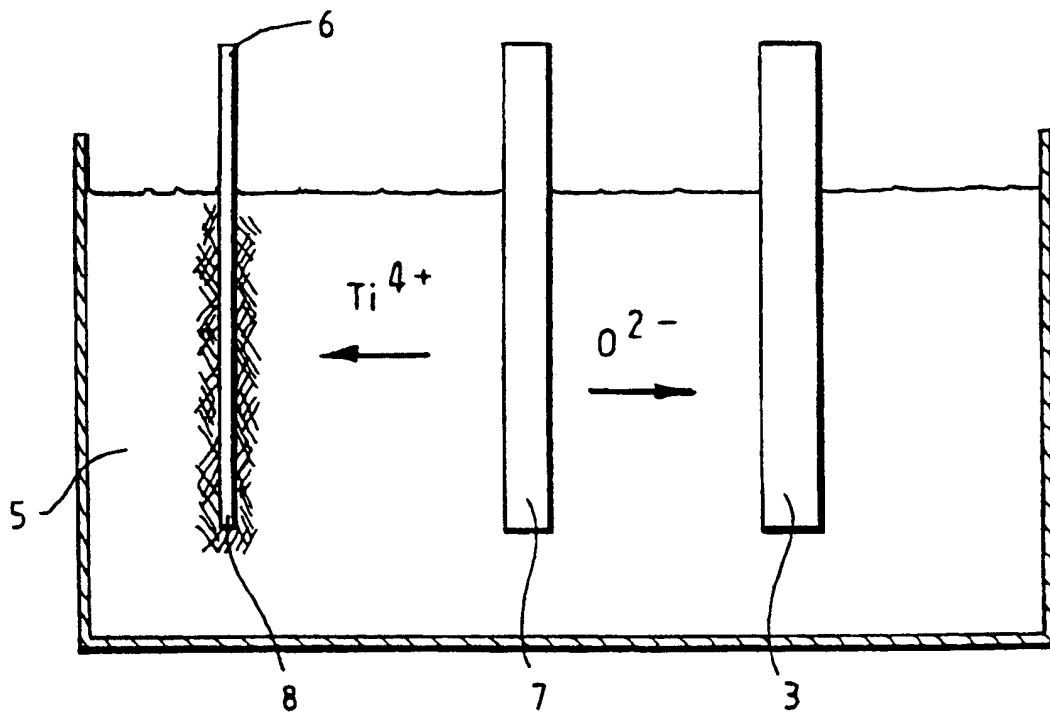


图 2