



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 347 117**

② Número de solicitud: 200901060

⑤ Int. Cl.:
C22C 16/00 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)
C22F 1/18 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **23.04.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2010**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
25.10.2010

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 41 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Instituto Madrileño de Estudios Avanzados (IMDEA Materiales) (Titular al 39 %) y
Innovation Scientific Technology Center "ISKAR"
(Titular al 20 %)

⑦ Inventor/es: **Zhilyaev, Alexander;**
Pérez Prado, María Teresa y
Sharafutdinov, Alfred

⑦ Agente: **Pons Ariño Angel**

⑤ Título: **Método de obtención de la fase beta estable de un metal puro de transición del grupo IV del sistema periódico y producto obtenible por dicho método.**

⑤ Resumen:

Método de obtención de la fase beta estable de un metal puro de transición del grupo IV del sistema periódico y producto obtenible por dicho método.

Se describe un nuevo método para la fabricación controlada de la fase beta de los metales de transición del grupo IV del sistema periódico que es estable en condiciones ambiente (1 atmósfera y 22°C). El procedimiento comprende una primera etapa de aplicación, sobre una muestra (2) elaborada de la fase alfa del metal de transición considerado, de una presión de compresión de un valor mínimo de entre 1 y 3 GPa, seguida de una segunda etapa de aplicación, manteniendo dicha presión, de una deformación de cizalladura, de valor mínimo no superior a 39.2. El procedimiento descrito permite obtener fase beta estable de metales de transición del grupo IV empleando presiones y cizalladuras de valores sensiblemente inferiores que en el caso de obtención de dicha fase beta estable por medios que no implican aplicación simultánea de presión y cizalladura.

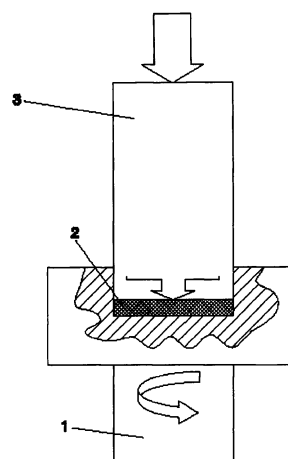


FIG. 1

ES 2 347 117 A1

DESCRIPCIÓN

Método de obtención de la fase beta estable de un metal puro de transición del grupo IV del sistema periódico y producto obtenible por dicho método.

5

Sector de la técnica

Esta invención se encuadra en el sector de la metalurgia de los elementos metálicos de transición del grupo IV del sistema periódico. Los sectores de aplicación de estos preparados son varios. Se citan aquí, a modo de información, entre otros, la industria nuclear, la industria biomédica y la industria microelectrónica. El objeto de la invención consiste en la obtención de la fase beta de un metal de transición del grupo IV del sistema periódico que se mantiene estable en condiciones ambiente (1 atm., 22°C).

10

Estado de la técnica

15

Introducción. Cambios de fase en los metales de transición del grupo IV del sistema periódico

Los metales de transición del grupo IV son el titanio (Ti), el circonio (Zr) y el hafnio (Hf). Todos ellos cristalizan con una estructura hexagonal compacta (llamada fase alfa, α) a temperatura y presión ambiente (22°C y 1 atm). Cuando son sometidos a altas presiones o a temperaturas elevadas experimentan un variado número de transformaciones de fase (i.e., cambios en su estructura cristalina) [R. Tewari, D. Srivastava, G.K. Dey, J.K. Chakravarti, and S. Banerjee, J. Nucl. Mater. 383, 153 (2008)]. Debido a que la estructura electrónica de la última capa atómica es similar en los tres metales, éstos presentan también propiedades físico-químicas y metalúrgicas comunes.

20

La red cristalina de los tres metales puros se transforma en una estructura cúbica centrada en el cuerpo cuando se calienta a temperaturas superiores a una dada (882°C en Ti, 862°C en Zr, 1760°C en Hf). Esta nueva fase se denomina fase beta (β). Si, entonces, el material se enfría lentamente por debajo de la temperatura mencionada, tiene lugar la transformación inversa, es decir, la red cúbica vuelve a convertirse en una red hexagonal compacta (la fase beta se transforma en fase alfa). Los granos de fase alfa tienen, por lo general, una forma redondeada o equiaxial. Si, por el contrario, el material se enfría rápidamente mediante, por ejemplo, un templado en agua, se genera una fase martensítica, también con estructura hexagonal compacta, llamada fase alfa prima (α'). La morfología de esta fase es acicular (los granos poseen forma de agujas).

25

30

Aumentos de presión dan lugar también a cambios drásticos en la geometría de la red cristalina de los metales de transición del grupo IV puros que, para presiones crecientes, experimentan la siguiente secuencia de transformación: alfa (α , hexagonal compacta) > omega (ω , hexagonal simple) > beta (β , cúbica centrada en las caras). Las distintas fases generadas mediante la aplicación de presión hidrostática se han observado experimentalmente de forma paulatina durante los últimos 45 años a medida que se desarrollaban métodos cada vez más avanzados para someter los materiales a altas presiones. Las primeras observaciones datan de 1963, año en el que Jamieson [J.C. Jamieson, Science 140, 72 (1963)] observó por primera vez la transformación de la fase alfa a la fase omega (hexagonal simple) mediante difracción de rayos X en estos metales.

35

40

Los valores de las presiones de transición entre las distintas fases varían para cada metal y son todavía objeto de debate. Los valores de la presión de transición entre las fases alfa y omega publicados para el titanio, el circonio y el hafnio oscilan, respectivamente, entre 2 y 9 GPa, entre 2 y 6.5 GPa, y entre 30 y 35 GPa (1 atm = $1,0132 \times 10^{-4}$ GPa) [S.K. Sikka, Y.K. Vohra, and R. Chidambaram, Prog. Mater. Sci. 27, 245 (1982); R. Chidambaram, S.M. Sharma, Bull. Mater. Sci. 22, 153 (1999)]. La fase omega es metaestable y se retiene a temperatura y presión ambientales cuando se disminuye la presión. Los valores de la presión de transición entre las fases omega y beta publicados para el titanio, el circonio y el hafnio, oscilan, respectivamente, entre 87 y 140 GPa, entre 30 y 35 GPa, y alrededor de 71 GPa [H. Xia, S.J. Dulos, A.L. Ruoff, and Y.K. Vohra, Phys. Rev. Lett. 64, 204 (1990), R. Chidambaram, S.M. Sharma, Bull. Mater. Sci. 22, 153 (1999), Y.K. Vohra, P.T. Spencer, Phys. Rev. Lett. 86, 3068 (2001)]. Cuando se reduce la presión por debajo de estos valores se produce la transformación inversa de la fase beta a la fase omega.

45

50

La dispersión en los valores de la presión de transición ha sido atribuida a:

55

a) variaciones en la composición, es decir, a la presencia de impurezas, que pueden ser sustancias betaestabilizadoras (reducen la presión de transformación, como el Nb, o betadesestabilizadoras, aumentan la presión de transformación, como el O. [R.G. Hennig, D.R. Trinkle, J. Bouchet, S.G. Srinivasan, R.C. Albers, J.W. Wilkins. Natura Mater. 4,129 (2005)]

60

b) variaciones del medio mediante el cual se aplica la presión [D. Errandonea, Y. Meng, M. Somayazulu, and D. Häusermann, Physica B 355, 116 (2005); J. Zhang, Y. Zhao, C. Pantea, J. Qian, L.L. Daemen, P.A. Rigg, R.S. Hixson, C.W. Greeff, G.T. Gray III, Y. Yang, L. Wang, Y. Wang, and T. Uchida, J. Phys. Chem. Solids 66,1213 (2005)], y

65

c) variaciones de la temperatura [Y.K. Vohra, S.K. Sikka, and R. Chidambaram. J. Phys. F9, 1771 (1979)].

Métodos utilizados en la actualidad para fabricar la fase beta de los metales de transición del grupo IV del sistema periódico

En la, relativamente corta, historia de los trabajos experimentales de alta presión llevados a cabo en metales de transición puros del grupo IV del sistema periódico, la fase beta se ha obtenido únicamente a altas temperaturas y/o presiones elevadas (ver temperaturas y presiones de transición para cada metal en el apartado anterior). El calentamiento se puede llevar a cabo en un horno convencional. La aplicación de presiones tan elevadas requiere, sin embargo, la utilización de equipos especializados. Los tres metales se procesan de forma idéntica. En la actualidad, la técnica más avanzada es la celda-yunque de diamante, o celda D.A.C. (diamond anvil cell). En [A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys. 55, 65 (1983)] se puede encontrar una descripción detallada de este método experimental. Básicamente, la muestra (sólido, líquido o gas) se coloca en un recipiente de acero situado entre dos piezas de diamante pulido con forma de yunque. Mediante las superficies planas de estas piezas se ejercen presiones muy elevadas sobre la muestra. En ocasiones la muestra se sumerge en un medio (sólido, líquido o gaseoso), con el fin de variar la hidrostática de la presión aplicada. Los medios más frecuentemente utilizados son, entre otros, argón, metanol y NaCl [D. Errandonea, Y. Meng, M. Somayazulu, and D. Häusermann, Physica B 355, 116(2005)].

Es también posible estabilizar la fase beta a temperatura y presión ambiental en aleaciones de los metales de transición del grupo IV (no en metales puros) mediante un calentamiento por encima de la temperatura de transición entre las fases alfa y beta seguido de un templado en agua [G. Aurelio, A. Fernández- Guillemet, G.J. Cuello, J. Campo, J. Nucl. Mat. 345 (2005) 1-11]. Estas aleaciones deben contener elementos beta estabilizadores, tales como el Nb, el V, el Mo y el Ta, entre otros. El porcentaje en peso de estos elementos aleantes debe ser superior a un valor crítico, que varía para cada metal. Esto, sin embargo, no es posible en los metales puros.

En la base de datos esp@cenet se han encontrado varias patentes en las cuales se describen métodos para fabricar aleaciones de Ti y Zr con buena resistencia a la corrosión. Estos métodos incluyen tratamientos térmicos en la región beta y estabilización de la misma mediante templado, entre otros muchos pasos [por ejemplo, D. Charquet, Zirconium-based alloy having a high resistance to corrosion and to hydrating by water and steam and process for the thermo-mechanical transformation of the alloy, Patente: US2005205175; P.J.G. Barberis, N.J. Rizzi, X.B. Robbe, Fabrication of zirconium alloy semi-product, for production of long products for nuclear reactor fuel assemblies, involves casting ingot and subjecting it to two-stage forging operation, Patente: FR2849866].

Problema metalúrgico abordado

Actualmente no se conocen métodos para fabricar la fase beta en los metales puros de transición del grupo IV en condiciones ambientales de presión y temperatura. Lograr esto podría tener importantes implicaciones prácticas ya que, por ejemplo, es bien conocido que la temperatura crítica de superconductividad aumenta con la presión, llegando a su valor más alto cuando se produce la transformación a la fase beta [C. Buzea and K. Robbie, Supercond. Sci. Tech. 18, R1 (2005)]. Sin embargo, la fase beta en estos metales puros sólo se ha conseguido sintetizar hasta la fecha en condiciones extremas de presión y temperatura (ver condiciones exactas en apartados anteriores). Además, la fase beta así fabricada no es estable en condiciones ambientales, transformándose en las fases alfa y omega cuando la temperatura y/o la presión disminuyen. Es conocido que las fases obtenidas a alta presión presentan en ocasiones excelentes propiedades que, sin embargo, no pueden ser explotadas puesto que, con el cese de la carga, tienen lugar las transformaciones inversas. Algunas propiedades (mecánicas, eléctricas, etc...) de la fase beta del Ti, Zr y Hf no se conocen bien, debido a las dificultades técnicas que conlleva realizar medidas de estas propiedades a altas presiones o a altas temperaturas. Por ello, las aplicaciones del Ti beta, el Zr beta y el Hf beta han sido muy limitadas hasta ahora. Se prevé que un mejor conocimiento de estas propiedades podría abrir nuevos campos de aplicación que en la actualidad son desconocidos.

Descripción de la invención

Este método consiste en procesar el material inicial utilizando esfuerzos de compresión y cizalladura. La microestructura resultante contiene la fase beta del metal puro que es estable en condiciones de presión y temperatura ambiente (1 atm y 22°C).

La invención es un método de procesado novedoso y poco costoso para la fabricación de la fase beta en metales de transición puros (pureza igual o superior al 99.98%) del grupo IV del sistema periódico, estable a temperatura ambiente y 1 atm. Se parte de una muestra del material inicial con una estructura cristalina hexagonal compacta, que llamaremos "fase alfa". La muestra puede ser calentada antes de ser sometida a la compresión.

El aparato empleado es una prensa de torsión a alta presión, que ha sido utilizada anteriormente para reducir el tamaño de grano en materiales metálicos [A.P. Zhilyaev and T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. 53, 893 (2008)] Esta prensa consta de un soporte inferior, sobre el que se coloca la muestra, y un émbolo, mediante el cual se ejerce presión sobre la muestra y el cual, simultáneamente, gira a una velocidad prefijada que no es determinante para el resultado final. Para obtener la fase beta es necesario, en primer lugar, aplicar presiones superiores a un determinado valor mínimo, y, en segundo lugar, manteniendo la presión aplicada, producir simultáneamente unos esfuerzos de cizalladura superiores a un valor crítico haciendo girar el émbolo un número mínimo de revoluciones completas o fracciones de éstas. El proceso se puede llevar a cabo en un amplio rango de temperaturas, que incluye la temperatura ambiente. Finalmente, la muestra resultante se saca de la prensa y se pone al aire libre, no requiriendo ningún tratamiento

ES 2 347 117 A1

térmico o mecánico posterior. Se ha comprobado que la muestra obtenida contiene fase beta, que permanece estable. La presencia de la fase beta se puede detectar mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente. Este proceso podría ser llevado a cabo en otro tipo de prensas, siempre y cuando éstas permitan aplicar, simultáneamente, esfuerzos de compresión y cizalladura, o torsión.

La obtención de la fase beta termodinámicamente estable a 22°C y 1 atm en los tres metales puros de transición del grupo IV del sistema periódico es posible gracias a la aplicación simultánea de esfuerzos de compresión y cizalladura, siguiendo la secuencia descrita en el párrafo anterior. La aplicación exclusiva de sólo un tipo de esfuerzo (bien de compresión o bien de cizalladura) no da lugar a la aparición de la fase beta estable.

Los valores concretos de presión y de esfuerzo de cizalladura son específicos para cada material metálico y son determinados en cada caso. Las presiones requeridas están relacionados con las presiones de transición entre las fases omega y beta correspondientes a experimentos realizados en celdas D.A.C. Así, se prevé que las presiones necesarias para estabilizar la fase beta en titanio puro y en hafnio puro serán superiores a las requeridas para estabilizar esta fase en circonio puro. El valor de la presión necesaria dependerá también de la cantidad y naturaleza de los elementos traza presentes en el metal puro. Así, elementos beta estabilizadores, tales como el niobio (Nb) o el vanadio (V), contribuirán a disminuir la presión requerida, mientras que elementos alfa estabilizadores, tales como el oxígeno (O) o el nitrógeno (N), darán lugar a un aumento de la presión necesaria.

En el caso en que el esfuerzo por cizalladura se aplica por medio de un giro del émbolo de la prensa, se conoce una relación empírica entre la deformación de cizalladura (γ), el giro del émbolo expresado en revoluciones (N), la altura de la probeta de muestra (h) y la posición radial del punto considerado, (r).

$$\gamma = 2\pi * N * r / h$$

Esta relación será tanto más precisa cuanto más próximo al centro de la probeta esté el centro de aplicación de la compresión, así como cuanto más cercano a cero sea el desplazamiento relativo entre las caras superior e inferior de la probeta respecto al émbolo y al soporte inferior.

También es conocida una relación empírica entre la deformación (γ) y el esfuerzo de von Mises (ε):

$$\varepsilon = 2 / \sqrt{3} * \ln [(1 + \gamma^2 / 4) + \gamma / 2]$$

Mediante el proceso descrito es factible fabricar piezas de varios tamaños, tanto en diámetro como en altura, dado que las presiones requeridas no son muy elevadas. La presión necesaria será mayor a medida que aumenta el tamaño de la muestra procesada.

Ventajas frente a otros métodos existentes

Se describe un método de fabricación de la fase beta en metales puros de transición del grupo IV del sistema periódico alternativo a los existentes en la actualidad. Las ventajas de este método son, en primer lugar, que permite obtener la fase beta que es estable a temperatura ambiente (22°C) y a 1 atm. En segundo lugar, la fase beta se sintetiza utilizando presiones muy inferiores a las requeridas mediante los métodos disponibles en la actualidad, tales como la celda D.A.C. En tercer lugar, el proceso tiene lugar a temperaturas inferiores a las requeridas por otros métodos. Adicionalmente, las propiedades físicas de los metales de transición del grupo IV del sistema periódico obtenidos por el método descrito son sustancialmente mejores a las de las fases alfa y omega. Por ejemplo, la temperatura crítica de superconductividad es más elevada, el módulo elástico disminuye y la biocompatibilidad aumenta.

Breve descripción del contenido de las figuras

Figura 1. Esquema de una prensa de torsión a alta presión con la acción de movimiento de cizalladura.

Figura 2. Muestra las configuraciones de prensa para una muestra no restringida (figura 2a) y para una muestra restringida (figura 2b).

Figura 3. Difractograma, a temperatura ambiente, obtenido mediante difracción de rayos X correspondiente a circonio puro procesado mediante torsión a alta presión a temperatura ambiente, utilizando una presión de 3 GPa y 5 revoluciones del émbolo. Las líneas negras gruesas indican los picos correspondientes al circonio beta. En el eje de las abscisas se representa el ángulo de difracción en grados y en el eje de las ordenadas se representa la intensidad (en número de cuentas).

Figura 4.- Muestra el difractograma de un ensayo con las mismas condiciones de presión (6 GPa) y de cizalladura (5 vueltas de émbolo) que el ensayo de la figura 3c, pero empleando diferentes tipos de muestra. En el caso de la figura 4, la muestra es no restringida, con lo cual solo existe compresión en dirección normal y cizalladura pura.

Figura 5.- Muestra las combinaciones de valores de espesor y radio que resultan en una deformación de cizalla de 39.2, según la expresión facilitada.

Ejemplos de realizaciones preferidas de la invención

5

Fabricación de circonio beta puro mediante compresión y cizalladura

El material en estudio se sirve comercialmente como circonio alfa puro (99.98%) con tamaño de grano de 240 nm. En la tabla 1 se muestran la naturaleza y concentración de las impurezas. Se cortaron discos de muestra (2) de 10 mm. de diámetro y 1 mm. de espesor a partir de planchas recocidas de dicho material. Dichas muestras (2) fueron procesadas aplicando simultáneamente compresión y cizalladura, mediante el empleo de una prensa (tal como se muestra en la figura 1) con un soporte (3) inferior fijo y un émbolo (1) rotatorio.

Se emplearon tensiones de compresión de entre 0.25 GPa a 6 GPa. En todos los casos, el émbolo (1) se giró un total de 5 revoluciones a una velocidad de giro aproximada de 1 revolución por minuto, si bien se ha comprobado que dicha velocidad de giro no tiene influencia significativa sobre el resultado. La deformación aplicada, según la relación mostrada anteriormente tomó un valor de 78.5 en el borde de la muestra (2) ($r = 5$ mm.), lo cual implica una tensión de von Mises de $\varepsilon = 5$, según la expresión anteriormente expuesta.

El procedimiento descrito se llevó a cabo empleando muestras (2) restringidas y no restringidas (ver figura 2). En las primeras, las muestras (2) fueron insertadas en una cavidad del soporte (3) de la prensa, lo cual no permitió flujo exterior de material durante la compresión torsional. En las últimas, la muestra (2) se apoyaba simplemente en el soporte (3), de modo que el material era libre de fluir hacia el exterior. Como resultado, las muestras (2) restringidas ven disminuido su espesor hasta un valor de 0.2 mm. Como ejemplo de aplicación del método expuesto en líneas anteriores, el proceso de fabricación se llevó a cabo a temperatura ambiente (en el dispositivo que se muestra en la figura 1), utilizando presiones de 1, 3 y 6 GPa y, a continuación, manteniendo esta presión, se hizo girar el émbolo (1) 5 revoluciones completas. La microestructura resultante se caracterizó a temperatura ambiente mediante difracción de rayos X en un difractómetro Xpert-Pro Panalytical con un goniómetro PW3050/60 y utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$. Se barrieron ángulos 2θ comprendidos entre 25° a 140° , en intervalos discretos de 0.017° . La figura 3 muestra el difractograma de rayos X correspondiente a la misma. El ejemplo a) corresponde a una presión de 1 GPa, el ejemplo b) a 3 GPa y el ejemplo c) a 6 GPa. Adicionalmente, se tomaron medidas de microdifracción por rayos X en áreas cercanas al borde y al centro de las muestras (2), con el fin de investigar las posibles variaciones de la estructura cristalina con el aumento del esfuerzo de cizalladura. La presencia de circonio beta, cuyos picos de difracción están señalados mediante líneas gruesas, se puede advertir claramente. La posición exacta de estos picos, así como los parámetros de red correspondientes a los distintos planos cristalinos correspondientes, se muestra en la Tabla 2.

En la figura 3a se observa que para una presión de 1 GPa no se produce transformación de fase, por lo que aún subsiste la fase alfa. Los picos correspondientes a la fase alfa se indican con líneas de puntos.

Empleando valores de presión 3 GPa la fase alfa se transforma parcialmente en fase beta y fase omega. En la figura 3b se puede apreciar la parcial desaparición de los picos alfa (líneas de puntos) y la aparición de picos beta (líneas negras) y picos omega (triángulos).

La identificación de la fase beta puede resultar complicada, ya que la mayoría de los picos beta se solapan con los picos omega. Únicamente aquellos correspondientes con ángulos 2θ aproximadamente iguales a 97° y 120° están lo suficientemente aislados como para ser resueltos claramente por métodos corrientes de difracción convencional de rayos X. Estos picos son en general débiles y, por tanto, el ruido en la medida puede dificultar su detección. Adicionalmente, los efectos de la textura podrían eliminarlos completamente, enmascarando así la presencia de la fase beta. En este estudio, si bien el pico de 120° está ausente, el de 97° es claramente visible en las figuras 3b y 3c. Se aporta esto último como evidencia de la presencia de la fase beta.

La transformación también se mejora aumentando la presión a 6 GPa, tal como se aprecia en la figura 3c.

En la figura 4 se aprecia la influencia de la cizalladura. La figura 4 muestra el difractograma de un ensayo con las mismas condiciones de presión (6 GPa) y de cizalladura (5 vueltas de émbolo (1)) que el ensayo de la figura 3c, pero empleando diferentes tipos de muestra (2). En el caso de la figura 4, la muestra (2) es no restringida, con lo cual solo existe compresión en dirección normal y cizalladura pura. En el caso de la muestra (2) restringida, el material no puede fluir hacia el exterior, con lo cual aparece una fuerza de compresión en dirección radial ejercida por las paredes de la cavidad sobre la muestra (2). Por tanto, el caso de la muestra (2) restringida, aunque ambos casos son entornos no-hidroestáticos, es un caso más próximo a la hidrostaticidad. La figura 4 muestra una transformación completa, mientras que la figura 3c muestra una transformación parcial de fase alfa en beta más omega. Esto prueba la influencia de la cizalladura en la transformación de fase alfa en beta más omega.

Los ensayos realizados probaron que, para las presiones indicadas y 5 vueltas completas de émbolo (1) en todos los casos, se produjo con seguridad transformación a una distancia del centro igual a la mitad del radio de la muestra (2). Por tanto, se deduce que la deformación mínima debe tomar un valor no superior a 39.2.

ES 2 347 117 A1

En la figura 5 se muestra una gráfica que representa la relación entre la distancia al centro (en ordenadas, en mm.) y la altura, i.e. el espesor (en abscisas, en mm.) de la muestra (2) para obtener valores estimados de deformación de cizalladura de 39.2, según la fórmula referida anteriormente. El sentido de la flecha indica el espacio de combinaciones correspondientes a mayores deformaciones de cizalladura necesarias.

TABLA 1

Elementos traza presentes en el Zr puro utilizado (en ppm)

Fe	Mn	Hf	S	Nd	Zr
330	27	452	<550	<50	Resto

TABLA 2

Ángulo de Bragg (2θ) y parámetro de red (d) correspondiente a los picos de difracción de la fase beta en Zr puro

2θ (°)	d (Å)	(hkl)
35.5534	2.522960	110
51.1600	1.784000	200
63.8501	1.456630	211
75.2681	1.261480	220
86.1085	1.128300	310
96.8093	1.029990	222
107.7573	0.953588	321
119.4334	0.892000	400
132.6748	0.840986	411
149.7989	0.797829	420

REIVINDICACIONES

5 1. Método de obtención de la fase beta estable de un metal puro de transición del grupo IV del sistema periódico **caracterizado** porque comprende las etapas de:

- aplicación de una presión de compresión sobre una muestra (2) de la fase alfa del metal, y

10 - aplicación de una deformación por cizalladura simultánea a la aplicación de la presión de compresión sobre dicha muestra (2).

15 2. Método de obtención de la fase beta estable de un metal puro de transición del grupo IV del sistema periódico, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque previamente a la aplicación de la presión de compresión se calienta la muestra (2).

3. Método de obtención de la fase beta estable de un metal puro de transición del grupo IV del sistema periódico, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el metal es Zr, la presión de compresión toma un valor mínimo comprendido entre 1 y 3 GPa, así como la deformación de cizalladura toma un valor mínimo no superior a 39.2.

20 4. Producto obtenible a partir del método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque consiste en la fase beta de un metal puro de transición del grupo IV del sistema periódico que es estable a temperatura ambiente (22°C y 1 atm).

25 5. Uso del producto descrito en la reivindicación 4 en una cualquiera de las industrias seleccionada entre nuclear, biomédica y microelectrónica.

30

35

40

45

50

55

60

65

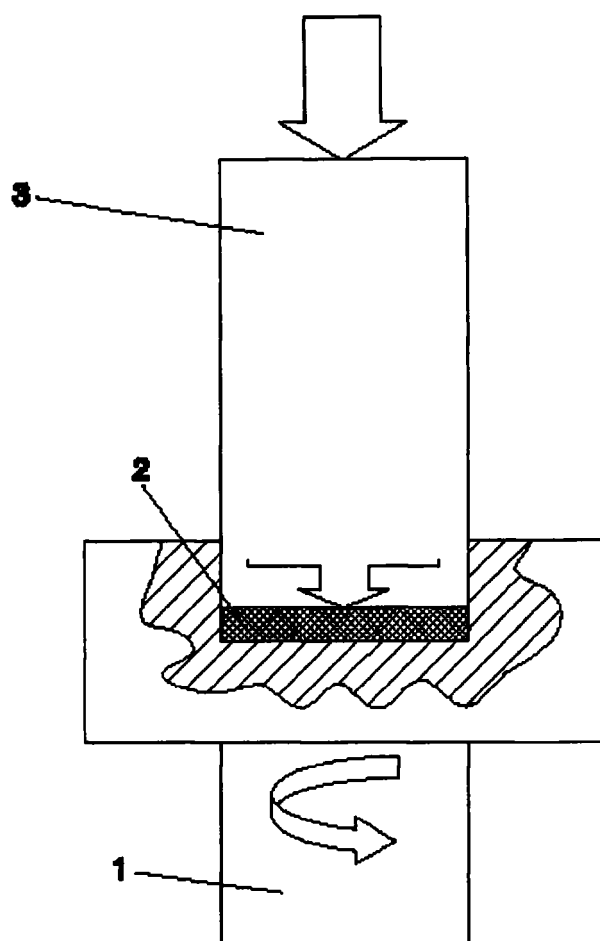


FIG. 1

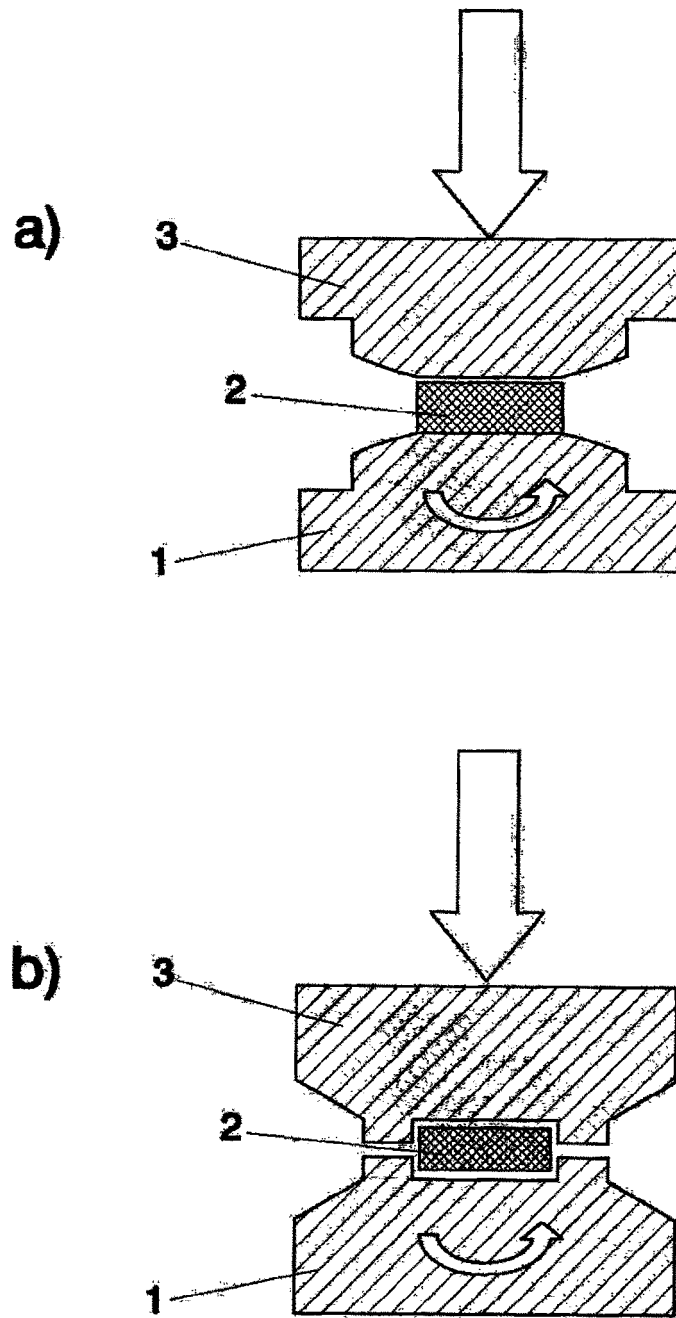


FIG. 2

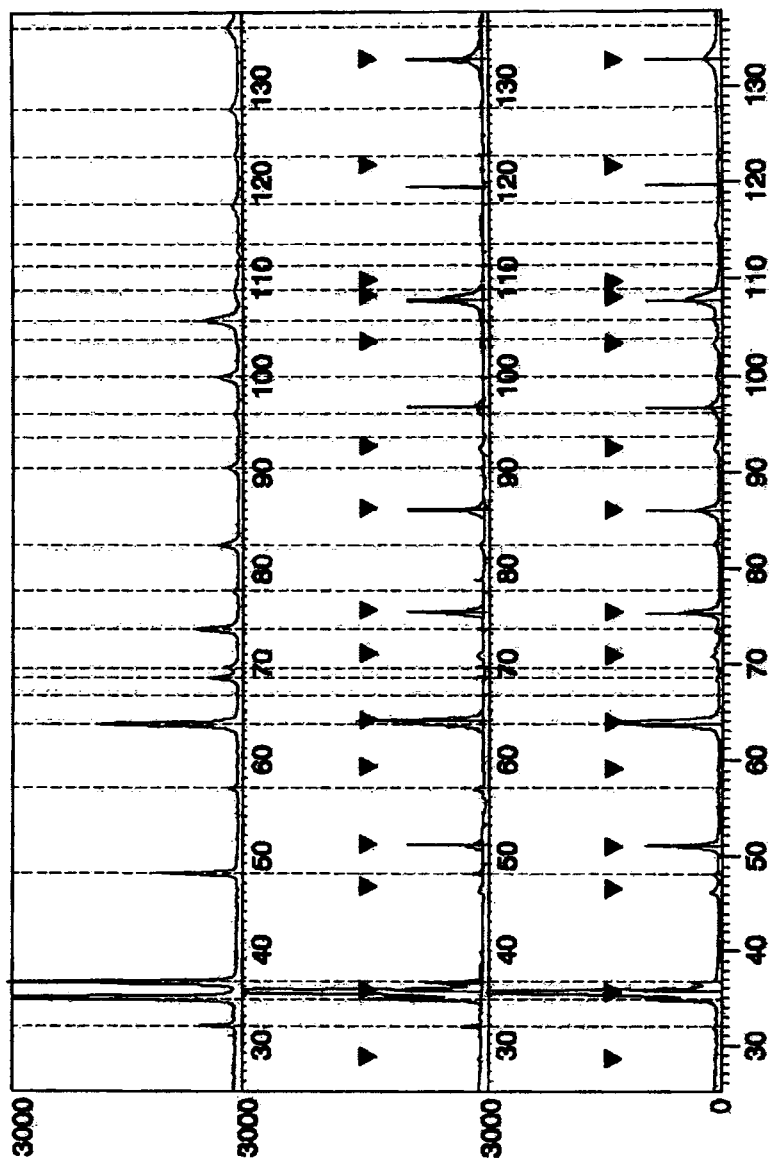


FIG. 3

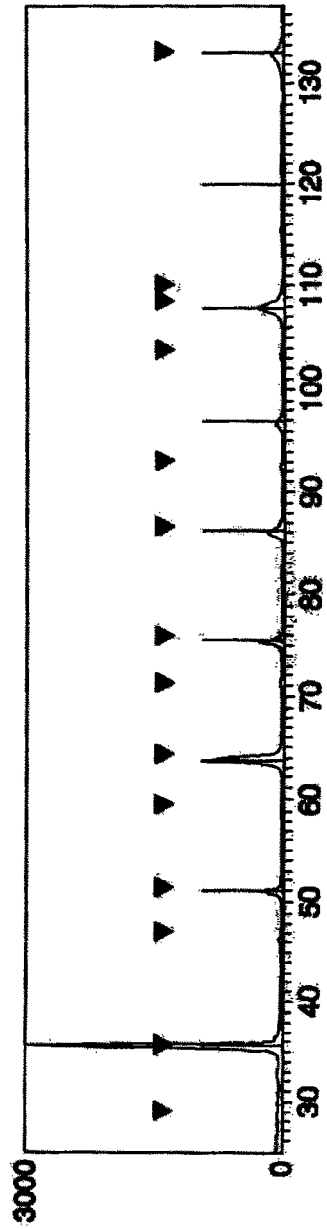


FIG. 4

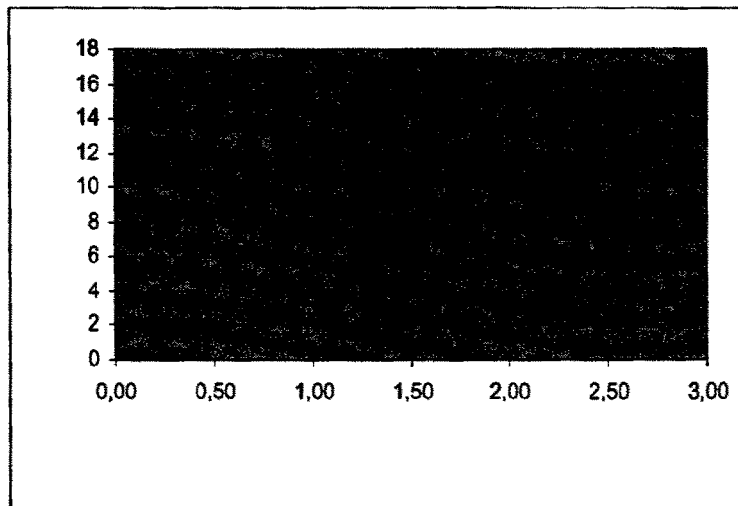


FIG. 5



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 347 117

② N° de solicitud: 200901060

③ Fecha de presentación de la solicitud: 23.04.2009

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	PÉREZ-PRADO, M.T "Bulk nanocrystalline omega-Zr by high-pressure torsion" Scripta Materialia. 26.10.2007 [online] Vol. 58 páginas 219-222, todo el documento.	1-5
X	ZHILYAEV, A.P. et al. "Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications" Progress in Materials Science. 15.07.2008 Vol. 53 páginas 893-979; apartados 2.2, 4.6, 10.2.	1-5
X	YOSHIKAZU TODAKA et al. "Bulk submicrocrystalline omega-Ti produced by high-pressure torsion straining" Scripta Materialia. 28.05.2008 [online] Vol. 59 páginas 615-618, páginas 615, 616, Fig.4.	1-5
E	ES 2342962 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, IMDEA MATERIALES, INNOVATION SCIENTIFIC TECHNOLOGY CENTER "ISKRA") 19.07.2010, todo el documento.	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

27.08.2010

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C22C 16/00 (2006.01)

C22C 14/00 (2006.01)

C22F 1/18 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22C, C22F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC,WPI,NPL,XPESP,HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.08.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-5	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Scripta Materialia. Vol.58 páginas 219-222.	26-10-07
D02	Progress in Materials Science. Vol.53 páginas 893-979.	15-07-08
D03	Scripta Materialia. Vol. 59 páginas 615-618.	25-05-2008
D04	ES 2342962 A1	19-07-2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un método de obtención de una fase beta en metales de transición del grupo IV del sistema periódico utilizando esfuerzos de compresión y cizalladura, el material resultante y su uso en la fabricación de superconductores eléctricos, dispositivos microelectrónicos y elementos biocompatibles.

En el documento D01 se describe un método de obtención de la fase omega en zirconio que comprende colocar una muestra de zirconio en un soporte inferior de una prensa de torsión a alta presión, aplicar una presión de compresión de 6 GPa durante 5min a temperatura ambiente, mediante la acción de un émbolo de la prensa de torsión a alta presión, y aplicar una deformación de cizalladura a la muestra mediante el giro del émbolo de la prensa de torsión a alta presión siendo 5 el número de revoluciones. Así mismo se destaca, el uso del material resultante en centrales nucleares y como material biocompatible (todo el documento).

El documento D02, relativo a los fundamentos y aplicaciones de la prensa de torsión a alta presión para el procesamiento de metales, describe un método de procesamiento de titanio y zirconio que comprende colocar una muestra del metal en un soporte inferior de una prensa de torsión a alta presión, aplicar una presión de compresión de 5 y 6 GPa respectivamente a temperatura ambiente, mediante la acción de un émbolo de la prensa de torsión a alta presión, y aplicar una deformación de cizalladura a la muestra mediante el giro del émbolo de la prensa de torsión a alta presión siendo 5 el número de revoluciones.

A su vez, destaca las propiedades de los materiales resultantes y sus aplicaciones en superconductores eléctricos, dispositivos microelectrónicos y elementos biocompatibles (apartados 2.2, 4.6, 10.2).

En el documento D03 se describe un método de obtención de la fase omega en titanio submicrocristalino que comprende colocar una muestra del titanio en un soporte inferior de una prensa de torsión a alta presión, aplicar una presión de compresión comprendida entre 1.5G- 5GPa, mediante la acción de un émbolo de la prensa de torsión a alta presión, y aplicar una deformación de cizalladura a la muestra mediante el giro del émbolo de la prensa de torsión a alta presión siendo 5 el número de revoluciones. A continuación, se eleva la temperatura hasta 150°C durante 3.6ks (páginas 615, 616, Fig.4).

Así por tanto las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-5 están divulgadas en los documentos D01-D04, con la excepción de la obtención de una fase beta estable. Si bien se podría reconocer novedad al objeto de dichas reivindicaciones, no es posible reconocer actividad inventiva dado que, siendo conocido en el estado de la técnica la estabilidad de las distintas fases de los metales de transición del grupo IV, en especial Zr (ver documento D01(figura 3)) y dado el amplio margen reivindicado en las variables de procesamiento, un experto en la materia, sin el ejercicio de un actividad inventiva, podría llegar a la obtención de la fase beta estable a temperatura ambiente siguiendo los procedimientos descritos en D01-D04 que son además idénticos al recogido en las reivindicaciones 1-3 de la solicitud.

En consecuencia, el objeto de las reivindicaciones 1-5 de la presente solicitud carece de actividad inventiva (Artículo 8(1) de L.P.).

El documento D04, correspondiente a una patente del mismo solicitante y publicada con posterioridad a la fecha de solicitud de la presente invención, divulga un método de obtención de la fase beta estable de metales puros de transición del grupo IV que comprende la aplicación de una presión de compresión en el rango entre 3GPa y 6 GPa, con un calentamiento previo de la muestra, y a continuación la aplicación de una deformación de cizalladura superior a un valor mínimo (en el caso del Zr el correspondiente a un número de revoluciones igual a 5).

De este modo, se considera que las reivindicaciones 1-5 no son nuevas en el sentido del Artículo 6.3 de la L.P.