



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0 090 750
A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: 83420054.5

⑤① Int. Cl.³: **C 22 B 21/06**

㉔ Date de dépôt: 24.03.83

㉓ Priorité: 31.03.82 FR 8205895

⑦① Demandeur: **ALUMINIUM PECHINEY**, 23, rue Balzac,
F-75008 Paris (FR)

④③ Date de publication de la demande: 05.10.83
Bulletin 83/40

⑦② Inventeur: **Plateau, Jean**, 8, boulevard Maréchal Leclerc,
F-38000 Grenoble (FR)

⑥④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE GB IT LI LU**
NL SE

⑦④ Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al, PECHINEY UGINE**
KUHMANN 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon
Cédex 3 (FR)

⑥④ Procédé d'obtention d'aluminium de très haute pureté en éléments eutectiques.

⑤⑦ La présente invention est relative à un procédé d'obtention d'aluminium de très haute pureté en éléments eutectiques par ségrégation.

Elle consiste à ajouter à un métal déjà très pur au moins un élément eutectique en quantité hypoeutectique pour assurer l'efficacité de l'opération de ségrégation. Le ou les éléments ajouté(s) doi(ven)t pouvoir s'éliminer facilement dans l'opération de ségrégation ou ne pas être gênant(s) pour l'application envisagée.

Ce procédé trouve son application notamment dans l'obtention, avec un rendement convenable, d'aluminium contenant moins de 10 ppm de fer et de silicium et destiné, en particulier, à la fabrication de condensateurs de haute et moyenne tension.

EP 0 090 750 A1

PROCEDE D'OBTENTION D'ALUMINIUM DE TRES HAUTE PURETE
EN ELEMENTS EUTECTIQUES

La présente invention est relative à un procédé d'obtention d'aluminium de très haute pureté en éléments eutectiques par ségrégation.

5 L'homme de l'art sait qu'il est possible de diminuer dans l'aluminium de pureté courante la teneur en éléments dits eutectiques tels que le cuivre, le fer, le magnésium, le silicium, le zinc, lorsque ces derniers sont en concentration hypoeutectique. Il faut, par exemple, pour
10 cela soumettre le métal en fusion contenu dans un récipient à une opération de ségrégation au cours de laquelle on fait apparaître par refroidissement des cristaux plus purs en éléments eutectiques que le liquide au sein duquel ils se sont formés. Ces cristaux se rassemblent par gravité au fond du récipient au fur et à mesure de leur formation et, en les tassant, on obtient un solide purifié plus ou moins compact dont la pureté a tendance à décroître en fonction de la masse cristallisée. On poursuit généralement l'opération jusqu'à ce qu'il ne reste
15 plus qu'une faible fraction de la liqueur-mère. Puis, par différents moyens, par exemple par des opérations de sciage effectuées après refroidissement, on peut séparer la masse purifiée de la liqueur-mère restante ou même séparer la masse purifiée en plusieurs fractions de
20 pureté différente.

L'efficacité de la purification se traduit généralement par la valeur du coefficient de purification C_0/C_s , où C_s est la concentration
25 d'une impureté donnée dans le produit pur obtenu, et C_0 est la concentration de la même impureté dans le métal mis en oeuvre. Plus ce coefficient est élevé, meilleure est l'efficacité du traitement.

Des procédés basés sur ce principe ont été décrits dans les brevets des Etats-Unis 3 303 019 et 4 221 590 et français 1 594 154, et con-
30 duisent à des coefficients de purification et à des rendements plus ou moins grands suivant les moyens particuliers mis en oeuvre.

C'est ainsi que, dans le brevet US. 3 303 019, on part d'un métal

contenant 280 ppm de fer et 420 ppm de silicium et on en récupère 32 % qui ne renferme plus que 30 ppm de silicium et 10 ppm de fer, ce qui correspond à des coefficients de purification de 14 pour le silicium et 28 pour le fer pour un rendement de 32 %.

5

Dans l'autre brevet US. 4 221 590, qui constitue un perfectionnement du précédent, si l'on améliore le rendement en métal purifié ayant une teneur en silicium voisine de 100 ppm, par contre, on ne descend guère en-dessous de 20 ppm du même élément pour la fraction d'aluminium la plus pure et qui ne représente que 30 % environ de la masse mise en œuvre.

10

En ce qui concerne le brevet français 1 594 154, on obtient, soit à partir d'un métal contenant 320 ppm de silicium et 270 ppm de fer, des teneurs respectives de 20 et 15 ppm, ce qui correspond à des coefficients de purification de 16 et 18, valeurs déjà très élevées si l'on tient compte du rendement important obtenu puisqu'il est de l'ordre de 70 %, soit à partir d'un métal renfermant 620 ppm de silicium et 550 ppm de fer et avec un rendement de 50 %, un métal ne contenant plus que 40 et 10 ppm des mêmes éléments, ce qui équivaut à des coefficients de purification de 15,5 et 55, cette dernière valeur étant nettement plus élevée que celle exprimée dans le brevet US. 3 303 019 surtout si on remarque que la rendement est de 50 % au lieu de 30 %.

15

20

Toutefois, il s'est avéré nécessaire, pour certaines applications particulières, de disposer d'aluminium de pureté encore plus grande que celle obtenue avec les procédés précédents. C'est ainsi par exemple que, pour la confection des condensateurs électrolytiques de moyenne et haute tension, on a de plus en plus recours à des feuilles d'aluminium dont la teneur en Si et Fe doit être seulement de quelques ppm, bien que la présence de certains éléments tels que le cuivre puisse atteindre des concentrations nettement plus élevées sans pour autant être gênante.

30

Pour atteindre de tels niveaux de pureté, on peut, dans le cas du brevet français, sélectionner les fractions les plus pures, c'est-à-dire celles qui se forment en début d'opération, mais on s'aperçoit

35

que le rendement de récupération est alors très faible et de l'ordre par exemple de 10 % environ de la quantité de métal mis en oeuvre.

5 On a alors cherché à appliquer la ségrégation à un métal ayant déjà subi une première purification soit par ségrégation soit par un autre procédé tel que le raffinage par électrolyse en trois couches.

10 Mais, on s'est heurté à d'importantes difficultés pour conduire l'opération. On observe en effet que, pour des métaux déjà très purs, le liquide a tendance à se solidifier en masses de gros volume sur les parois du dispositif de tassage et même du creuset. Ceci va à l'encontre du but recherché puisqu'il est dit dans le brevet français 1 594 154 que, pour obtenir une purification efficace, il faut chercher à avoir une solidification en petits cristaux pour limiter la
15 quantité de liqueur-mère qu'ils retiennent entre eux. Il est très vraisemblable que cette difficulté vient de ce que plus un métal est pur, plus l'intervalle de solidification, c'est-à-dire la différence de température entre le liquidus et le solidus du diagramme d'équilibre est faible.

20

C'est pourquoi, la demanderesse a cherché et mis au point les moyens permettant de pallier les difficultés résultant de la mise en oeuvre dans un procédé de ségrégation de métal ayant une pureté relativement élevée et d'améliorer ainsi le taux de purification tout en maintenant un rendement élevé.
25

Ce procédé d'obtention d'aluminium de très haute pureté en éléments eutectiques consiste à soumettre un aluminium déjà très pur à une opération de ségrégation, mais caractérisé en ce que l'on ajoute au
30 métal fondu, avant l'opération de ségrégation, et dans le but de rendre celle-ci plus efficace, au moins un élément eutectique en quantité hypoeutectique qui, soit s'élimine très complètement au cours de cette opération, soit reste dans le produit purifié à une teneur non gênante pour l'utilisation envisagée.

35

Ainsi, le procédé de l'invention met en oeuvre un aluminium déjà très

pur, par exemple qui a déjà subi une première purification qui a permis d'amener sa teneur en impuretés totales à 200, et même jusqu'à 100 ppm ou moins. Cet aluminium peut avoir par exemple une teneur en chacun des éléments fer et silicium voisine de 50 ppm, mais des teneurs supérieures ou inférieures à cette valeur en l'une quelconque des impuretés sont également possibles.

Cette première purification peut être obtenue par exemple par une opération de ségrégation identique à celle décrite dans le brevet français cité plus haut. Le métal de départ peut aussi avoir subi un traitement pour enlever les impuretés peritectiques telles que le titane et le vanadium par exemple.

Un tel métal est alors fondu et on ajoute au liquide, en l'absence de toute cristallisation, au moins un élément eutectique. Cet élément est préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le fer et le cuivre, mais l'addition simultanée de ces deux éléments peut aussi être envisagée. Ce qui importe, c'est que cet élément ne doit pas avoir une concentration gênante après l'opération finale de ségrégation. C'est ainsi qu'on peut ajouter un élément ayant un très grand coefficient de purification et qu'il peut être facilement éliminé lors de l'application du procédé ; on peut ajouter aussi un élément ayant un coefficient de purification plus faible pour autant qu'il n'ait aucune influence nuisible, même si sa concentration reste élevée. Dans le premier cas, on peut ajouter du fer dont le coefficient est voisin de 30. Dans le deuxième cas, on peut utiliser du cuivre dont le coefficient est voisin de 7 mais qui, jusqu'à des teneurs de 50 ppm, n'est pas gênant dans certaines applications et peut être même bénéfique dans le cas où l'aluminium est destiné à la fabrication de condensateurs électrolytiques de moyenne et haute tension. On peut évidemment ajouter ces deux éléments simultanément.

La quantité ajoutée doit évidemment être telle que la concentration du liquide en cet élément avant cristallisation, soit inférieure à celle de l'eutectique, sinon, comme l'indiquent les diagrammes d'équilibre liquide-solide, les cristaux obtenus seront d'abord plus impurs

que le liquide-mère initial, puis il s'en suivra un dépôt de cristaux de composition eutectique et il n'y aura donc aucune purification possible.

5 Mais cette quantité ne doit pas non plus être trop faible sinon l'effet de l'ajout ne répondra pas à l'objectif recherché, à savoir d'éviter une cristallisation en masse qui ne permet pas une conduite convenable de l'opération. Ces ajouts dépendront de l'élément ajouté et de l'application visée pour le métal purifié. Par exemple, dans le cas du fer, des ajouts d'environ 100 à 200 ppm, voire même 500 ppm, conviennent. Mais, dans le cas du cuivre, ils peuvent aller au-delà de 100 ppm et atteindre 2000 ppm si l'aluminium est destiné, par exemple, à la fabrication de condensateurs.

15 Les teneurs indiquées ne le sont qu'à titre d'exemple, car elles dépendent de la manière dont est conduite l'opération de ségrégation, en particulier de sa durée.

20 L'ajout de l'élément eutectique peut être fait soit à l'état solide, soit à l'état liquide et sous toute forme convenable telle que élément pur, alliage des éléments ou alliage-mère à base d'aluminium.

L'homogénéité du liquide après ajout est réalisée par tout moyen de brassage ou d'agitation convenable.

25 Puis, on procède alors à l'opération de ségrégation proprement dite telle qu'elle est décrite dans le brevet français 1 594 154, à savoir:

- on provoque une solidification progressive au sein du volume de métal liquide maintenu au voisinage de son point de fusion dans un récipient chauffé extérieurement en y plongeant un corps refroidi,
- 30 - on rassemble au fond du récipient contenant le métal liquide l'ensemble des petits cristaux qui se forment,
- on tasse les petits cristaux ainsi rassemblés, ce qui chasse le liquide interstitiel impur et on provoque le "frittage" de ces petits cristaux, ce qui donne des gros cristaux,
- 35 - on sépare la fraction purifiée à gros cristaux de la fraction qui s'est enrichie en impuretés.

On aboutit ainsi à un métal soit extrêmement pur, soit dont la concentration en impuretés eutectiques gênantes est beaucoup plus faible que dans le métal de départ.

- 5 Il est évident que ce procédé peut être mis en oeuvre sans que l'on sorte du cadre de l'invention dans le cas où on utilise des procédés de ségrégation différents de celui décrit ci-dessus.

De plus, son application peut être faite à des métaux autres que
10 l'aluminium comme le plomb et le zinc par exemple.

A titre d'exemple de réalisation, on met en oeuvre un aluminium contenant environ 20 ppm de silicium et 15 ppm de fer obtenu par une première opération de purification par ségrégation. Si on lui ajoute
15 200 ppm de fer et le soumet à une nouvelle opération de ségrégation, on constate qu'on peut amener le silicium aux environs de 5 ppm. Comme, par ailleurs, le coefficient de purification du fer est nettement plus élevé que celui du silicium, le fait que l'on ait rajouté du fer ne dégrade pas la qualité du produit final mais, au contraire, conduit à une teneur voisine de celle du silicium et ce,
20 avec un rendement de l'ordre de 70 %.

Dans un autre exemple d'application, on met en oeuvre 1000 kg d'aluminium contenant 50 ppm de fer et on lui ajoute 500 ppm de cuivre.
25 On le soumet à une opération de ségrégation pendant 14 heures au bout desquelles on recueille 70 % de la masse mise en oeuvre sous forme d'un solide contenant près de 60 ppm de cuivre, mais moins de 2 ppm de fer. Un tel métal est très intéressant pour la confection de feuilles destinées à la fabrication de condensateurs électrolytiques de haute et moyenne tension, car le cuivre est un élément qui
30 favorise généralement l'obtention de capacités spécifiques élevées.

La présente invention trouve son application notamment dans l'obtention d'aluminium de très haute pureté en éléments eutectiques et
35 contenant notamment moins de 10 ppm de fer et de silicium et destiné en particulier à la fabrication de condensateurs de haute et moyenne tension.

REVENDICATIONS

- 1°) Procédé de fabrication d'aluminium de très haute pureté en éléments eutectiques supérieure à 99,8 % obtenue par ségrégation d'un métal déjà très pur, caractérisé en ce que l'on ajoute audit métal fondu avant l'opération de ségrégation, et dans le but de
5 rendre cette opération plus efficace, au moins un élément eutectique en quantité hypoeutectique qui, soit s'élimine très complètement au cours de cette opération, soit reste dans le produit purifié constitué par la phase solide à une teneur non gênante pour l'utilisation envisagée.
- 10 2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les élément(s) eutectique(s) apparten(nent) au groupe constitué par le cuivre et le fer.
- 15 3°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute du cuivre de manière à avoir une teneur en métal à traiter comprise entre 100 et 500 ppm.
- 20 4°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme procédé de ségrégation celui qui est décrit dans le brevet français 1 594 154.
- 25 5°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'aluminium mis en oeuvre a été soumis au préalable à un traitement pour enlever les impuretés péritectiques.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0090750

Numéro de la demande

EP 83 42 0054

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
X	GB-A- 557 553 (B.N.F.R.A.) * Revendications *	1,2	C 22 B 21/06
X	DE-A- 886 077 (V.A.W.) * Revendications *	1,2	
A	FR-A- 979 569 (ALAIS, FROGES ET CAMARGUE)		
A	FR-A- 976 205 (ALAIS, FROGES ET CAMARGUE)		
A	FR-A- 895 518 (DEGUSSA)		
A	US-A-2 464 610 (A. REGNER)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
A	DE-C- 816 016 (K. SCHMIDT)		C 22 B
A	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 4, no. 85, 18 juin 1980, page 118C15 & JP - A - 55 50442 (KOBE SEIKOSHO K.K.) 12-04-1980		
A,D	FR-A-1 594 154 (PECHINEY)		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-06-1983	Examineur JACOBS J.J.E.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 2
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
A,D	FR-A-2 445 381 (ALCOA)		

A,D	US-A-3 303 019 (S.C. JACOBS)		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-06-1983	Examineur JACOBS J.J.E.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	