

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: **84401307.8**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 B 5/04, C 22 C 28/00,**
C 22 B 59/00

⑱ Date de dépôt: **22.06.84**

③① Priorité: **05.07.83 FR 8311139**
09.09.83 FR 8314392

⑦① Demandeur: **RHONE-POULENC SPECIALITES**
CHIMIQUES, "Les Miroirs" 18, Avenue d'Alsace,
F-92400 Courbevoie (FR)

④③ Date de publication de la demande: **13.03.85**
Bulletin 85/11

⑦② Inventeur: **Seon, Françoise, 170, avenue du Président**
Wilson, F-93100 Montreuil (FR)
Inventeur: **Boudot, Bernard, 146, Boulevard Diderot,**
F-75012 Paris (FR)

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI**
LU NL SE

⑦④ Mandataire: **Cazes, Jean-Marie et al, RHONE-POULENC**
RECHERCHES Service Brevets Chimie et
Polymères 25, qual Paul Doumer, F-92408 Courbevoie
Cedex (FR)

⑤④ **Alliages de néodyme et leur procédé de fabrication.**

⑤⑦ La présente invention a trait à des alliages de néodyme et de fer.

Elle concerne également le procédé de fabrication desdits alliages caractérisé par le fait qu'il consiste à réduire un halogénure de néodyme avec un métal réducteur, en présence de fer.

Le néodyme peut être remplacé partiellement par un métal d'une autre terre rare.

ALLIAGES DE NEODYME ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention a trait à des alliages de néodyme et leur procédé de fabrication.

Parmi les métaux des terres rares cériques, appellation
5 qui regroupe le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, ce dernier est le seul métal qui ne puisse être fabriqué industriellement par électrolyse de ces sels. En effet, il est mentionné dans l'article de T. KURITA (Denki Kagaku, 1967, 35 (7) p.496-501) que l'on obtient des rendements de 6 à 20 % de néodyme pur par électro-
10 lyse en bain fondu - chlorure de néodyme, chlorure de potassium -.

Par conséquent, l'obtention d'alliages de néodyme à partir de néodyme métallique n'apparaît pas comme une voie valable industriellement.

Un des objectifs de la présente invention est de disposer
15 de nouveaux alliages du néodyme obtenus selon un procédé industriel de fabrication.

L'objet de la présente invention réside dans de nouveaux alliages de néodyme caractérisés par le fait qu'ils contiennent du néodyme et du fer.

20 Une variante de la présente invention réside dans des alliages du néodyme caractérisés par le fait qu'ils contiennent du néodyme, du fer, et au moins un métal d'une autre terre rare choisie dans le groupe formé par l'yttrium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium,
25 l'erbium, le thulium, le lutécium.

Le métal d'une terre rare intervenant dans lesdits alliages est donc tout métal appartenant au groupe formé par l'yttrium et les lanthanides excepté le samarium, l'euporium et l'ytterbium.

30 Dans l'exposé qui suit de l'invention, on dénommera de manière simplifiée, par "métal TR" un métal d'une terre rare ou un mélange de métaux de terres rares choisis dans le groupe précédemment défini.

Un autre objet de la présente invention est le procédé de fabrication desdits alliages caractérisé par le fait qu'il consiste à réduire un halogénure de néodyme et éventuellement un halogénure d'un métal T.R. avec un métal réducteur, en présence de fer.

5 Comme halogénure de néodyme, on utilise le fluorure de néodyme ou le chlorure de néodyme ou leur mélange.

D'une manière préférentielle, on emploie le fluorure de néodyme.

10 Il est souhaitable que l'halogénure mis en oeuvre soit d'une grande pureté c'est-à-dire exempt d'oxyde résiduaire et d'oxyhalogénure et qu'il soit sec : sa teneur en eau doit être inférieure à 5 % et de préférence inférieure à 2 %.

Le fluorure de néodyme est disponible à l'état anhydre car c'est un produit peu hygroscopique.

15 Par contre, le chlorure de néodyme existe sous forme d'hydrates contenant 6 à 7 moles d'eau par mole de chlorure de néodyme. Il est préparé généralement, par réaction de l'acide chlorhydrique et du sesquioxyde de néodyme.

20 La mise en oeuvre de ce chlorure nécessite une étape de séchage à une température comprise entre 100°C et 500°C mais de préférence entre 200°C et 250°C. Cette opération peut être faite à l'air ou sous pression réduite comprise par exemple entre 1 mm de mercure (= 133,322 Pa) et 100 mm de mercure (= 13 332,2 Pa). Ce traitement convient également au fluorure de néodyme.

25 La durée de séchage peut varier entre 2 et 24 heures.

Les conditions énoncées ci-dessus de séchage de l'halogénure de néodyme ne présentent aucun caractère critique et sont données à titre préférentiel.

30 La taille des particules de l'halogénure de néodyme peut varier. On le trouve dans le commerce sous forme de poudre dont la taille des particules varie de 40 à 150 μm .

La taille des particules influençant la vitesse de réduction, il est recommandé que la poudre soit fine ce qui peut entraîner une

opération de broyage afin que le diamètre moyen des particules de l'halogénure de néodyme soit inférieur à 100 μ m. Il n'y a aucune limite inférieure de diamètre.

Pour ce qui est de l'halogénure du métal TR, on peut
5 choisir un fluorure de métal TR, un chlorure de métal TR ou leur mélange.

D'une manière préférentielle, on emploie le fluorure du métal TR.

Les propriétés requises et les conditions de mise en
10 oeuvre de l'halogénure du métal TR sont identiques à celles de l'halogénure de néodyme.

Compte tenu de ce qui est mentionné précédemment, il est possible de faire appel à un mélange d'halogénures de différents métaux de terres rares.

15 Le métal réducteur utilisé dans le procédé de l'invention peut être un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou leur mélange. Comme métal alcalin, on peut citer le sodium, le lithium ou le potassium et comme métal alcalino-terreux, le calcium ou le magnésium.

20 On emploie de préférence le calcium ou le magnésium et encore plus préférentiellement, le calcium.

Le métal réducteur est mis en oeuvre sous la forme sous laquelle il est commercialisé, qu'il soit à l'état massif ou sous forme de grenailles ou billes.

25 En ce qui concerne le fer qui intervient dans l'alliage avec le néodyme, il donne un alliage fusible à basse température ce qui rend le procédé industriellement avantageux.

On le met en oeuvre sous sa forme telle que commercialisée, poudre ou écailles.

30 Une variante préférée du procédé de l'invention consiste à ajouter au milieu réactionnel du chlorure de calcium ou du fluorure de calcium selon le cas afin d'abaisser le point de fusion

et la densité de la scorie formée dans la réaction de sorte que l'alliage formé néodyme-fer se sépare plus facilement.

Le but étant d'obtenir une scorie $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$, on additionne lorsque la source de néodyme est le fluorure de néodyme ou
5 le chlorure de néodyme, respectivement du chlorure de calcium ou du fluorure de calcium. Si l'halogénure de néodyme est un mélange de fluorure et de chlorure, on ajoute un mélange de chlorure et fluorure de calcium afin d'obtenir un mélange $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ ayant la composition définie ultérieurement.

10 Dans le cas où il y a présence d'un halogénure de métal T.R., il y a lieu d'additionner du chlorure de calcium lorsque l'on utilise le fluorure de néodyme et un fluorure de métal TR et du fluorure de calcium lorsqu'on fait appel au chlorure de néodyme et à un chlorure de métal TR. Si l'halogénure de néodyme ou du métal
15 TR est un mélange de fluorure et de chlorure ou si les halogénures de néodyme et du métal TR sont de nature différente, il est nécessaire d'ajouter un mélange $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ afin d'avoir la composition souhaitée.

On peut utiliser, selon l'invention, les halogénures de
20 calcium disponibles sur le marché : fluorure de calcium et chlorure de calcium anhydre, chlorure de calcium dihydraté qui doit être séché entre 300°C et 400°C sous pression réduite de l'ordre de 1 mm de mercure (= 133,322 Pa) à 100 mm de mercure (= 13 332,2 Pa).

Le procédé de l'invention consiste à mélanger un halogé-
25 nure de néodyme, éventuellement un halogénure de métal TR, un métal réducteur, le fer et éventuellement un halogénure de calcium dans les proportions données ci-dessous.

La quantité de l'halogénure du métal TR engagée est calculée en fonction de la composition de l'alliage souhaitée. Elle
30 sera définie, de préférence, de telle sorte que le métal TR représente de 0 à 50 % du poids du mélange constitué par le néodyme et le métal TR et encore, plus préférentiellement, de 0 à 10 %.

La quantité de métal réducteur peut varier dans de larges limites. Cependant, il y a intérêt à en mettre en oeuvre une quantité
35 suffisante pour réduire l'halogénure de néodyme et éventuellement l'halogénure de métal TR mais elle ne doit pas être trop grande si

l'on ne souhaite pas en retrouver, d'une manière importante, dans l'alliage final. La quantité de métal réducteur est au moins égale à la quantité stoechiométrique voire-même en léger excès, pouvant atteindre 20 % de la quantité stoechiométrique.

- 5 La quantité de fer est réglée suivant la composition désirée de l'alliage. Elle est telle que l'on obtienne un alliage fusible avec le néodyme et le fer à la température de réaction. Elle est calculée de sorte que le fer représente de 5 à 30 % du poids de l'alliage obtenu.
- 10 La quantité d'halogénure de calcium ajoutée est ajustée afin d'obtenir une scorie contenant de 30 à 70 % en poids de chlorure de calcium et de préférence 60 à 70 %.

Les différents halogénures de néodyme, de métal TR et de calcium et les métaux précités constituent "une charge" ayant la composition pondérale souhaitée. Les constituants de cette charge peuvent être mis à réagir dans n'importe quel ordre : par mélange simultané de tous les constituants ou en faisant des pré-mélanges, d'une part, les halogénures de néodyme, de calcium, éventuellement de métal TR et d'autre part le métal réducteur et le fer.

20 La réaction est effectuée à une température comprise entre 800°C et 1100°C. La borne supérieure de température n'a aucun caractère critique et peut atteindre une valeur aussi élevée que 1400°C. D'une manière préférentielle, on choisit une température comprise entre 900°C et 1100°C.

25 On effectue la réaction sous pression atmosphérique mais en atmosphère de gaz inerte. A cet effet, on exclut l'air par abaissement de la pression jusqu'à une valeur non critique, par exemple comprise entre 1 mm de mercure (= 133,322 Pa) et 100 mm de mercure (= 13 332,2 Pa) puis on assure un balayage de gaz inertes :
30 gaz rares notamment l'argon. Il est souhaitable de soumettre le gaz rare à un traitement de déshydratation et de désoxygénation réalisé selon les techniques usuelles par exemple par passage au travers d'un tamis moléculaire.

On maintient l'atmosphère inerte tout au cours de la
35 réduction.

La durée de la réaction est fonction de la capacité de l'appareillage et de son aptitude à monter rapidement en température. Généralement, une fois la température souhaitée atteinte, on la maintient pendant une durée variable d'environ 30 minutes à 5 3 heures.

Au cours du chauffage, il se forme deux phases dans le milieu réactionnel : une phase métallique constituée par l'alliage néodyme-fer sur laquelle surnage une scorie constituée de CaF_2 - CaCl_2 ayant une densité inférieure à celle de l'alliage.

10 Au bout du temps de chauffage précité, on arrête le chauffage.

On peut immédiatement séparer l'alliage de la scorie par coulée à chaud ou le laisser refroidir sous atmosphère de gaz inerte à température ambiante (de 15 à 25°C) de sorte que l'alliage 15 se solidifie et peut être alors démoulé.

On constate que le rendement en néodyme dans l'alliage exprimé par rapport au néodyme contenu dans l'halogénure varie de 80 à 96 %.

Dans le cas où la phase métallique renferme également un 20 métal d'une autre terre rare, on obtient un rendement en métaux de terres rares (néodyme + métal TR) exprimé, par rapport aux métaux de terres rares contenus dans les halogénures engagés variant de 75 à 95 %.

Le procédé de l'invention tel que décrit, peut être mis 25 en oeuvre dans un appareillage de type classique, utilisé en métallurgie.

La réduction est conduite dans un creuset placé dans un réacteur constitué par un matériau résistant aux vapeurs fluorhydrique et chlorhydrique.

30 Il peut être choisi en acier réfractaire, par exemple, en acier contenant 25 % de chrome et 20 % de nickel mais de préférence en inconel qui est un alliage contenant du nickel, du chrome (20 %), du fer (5 %), du molybdène (8-10 %).

Ledit réacteur est équipé d'un dispositif de contrôle de température (par exemple thermocouple), d'une arrivée et d'une sortie de gaz inertes. Il est muni dans sa partie supérieure d'une double enveloppe dans laquelle circule un liquide de refroidissement.

5 Ce réacteur est placé dans un four à induction ou dans un four chauffé par résistances électriques.

Un creuset dans lequel plonge le dispositif de contrôle de température est placé au fond du réacteur. Il doit être constitué d'un matériau résistant aux halogénures de néodyme ou posséder un
10 revêtement leur résistant. D'une manière préférentielle, on utilise un creuset en tantale.

Une fois la réaction effectuée, l'alliage fondu peut être coulé en lingotières, par exemple, en fonte.

Les alliages obtenus selon la présente invention ont la
15 composition pondérale suivante :

- de 70 à 95 % de néodyme
- de 5 à 30 % de fer.

On note la présence d'une très faible quantité de métal réducteur qui varie entre 0 et 3 % en poids.

20 Selon la présente invention, on peut également obtenir des alliages ayant la composition pondérale suivante :

- de 70 à 95 % d'un mélange de néodyme et de métal TR
- de 5 à 30 % de fer.

Dans le mélange de néodyme et du métal TR, la proportion
25 de métal TR peut représenter de 0 à 50 % du poids du mélange constitué par le néodyme et le métal TR et, de préférence, de 0 à 10 %.

On note également la présence d'une très faible quantité de métal réducteur allant de 0 à 3 % en poids.

30 On donne, ci-après, à titre illustratif et non limitatif, des compositions préférées des alliages obtenus :

- alliage néodyme-fer
 - . de 83 à 91 % de néodyme
 - . de 9 à 16 % de fer
 - . de 0 à 1 % de calcium

35

- alliage néodyme-fer-métal TR

- . de 83 à 91 % d'un mélange de néodyme et de métal TR
- . de 9 à 16 % de fer
- . de 0 à 3 % de calcium

5 Les alliages obtenus selon la présente invention sont très riches en néodyme puisqu'ils peuvent en contenir jusqu'à 95 %.

Ils peuvent être utilisés comme alliages-mères notamment dans la fabrication d'aimants permanents.

Avant de détailler les exemples concrétisant la réalisation pratique de l'invention, on exposera succinctement les méthodes
10 de dosage des différents constituants de l'alliage par les techniques suivantes :

- le néodyme et l'autre métal d'une terre rare lorsqu'il est présent sont dosés, ensemble, selon la méthode chimique exposée ci-après et séparément, par fluorescence X. La
15 méthode chimique de dosage consiste :

- . à dissoudre l'échantillon d'alliage en milieu acide,
- . à porter à ébullition la solution obtenue,
- . à précipiter le métal réducteur, le fer et les terres
20 rares sous la forme de leur hydroxyde à pH 9, par traitement à l'ammoniaque, puis à filtrer et laver les précipités obtenus,
- . à redissoudre le précipité d'hydroxydes de terres rares en milieu acide, .
- . à ajouter à ébullition à la solution obtenue, de
25 l'oxalate d'ammonium afin d'obtenir les oxalates de terres rares,
- . à calciner les oxalates de terres rares à 900°C pendant 1 heure pour les transformer en oxyde,
- . à peser la quantité d'oxydes obtenus permettant ainsi
30 de calculer la quantité de terres rares contenus dans l'alliage.

- les autres métaux, métal réducteur et fer sont titrés par absorption atomique.

Dans l'exposé qui suit de l'invention, on donne un exemple de préparation d'un alliage néodyme-fer (exemple 1) et deux exemples de préparation d'un alliage néodyme-praséodyme-fer (exemples 2 et 3).

5 EXEMPLE 1 -

Préparation d'un alliage néodyme-fer contenant 12 % de fer.

On commence par broyer, grossièrement, 382,2 g de chlorure de calcium puis on le sèche pendant 3 heures, à une température de 350°C-400°C et sous pression réduite de 1 mm de mercure
10 (= 133,322 Pa).

On fait ensuite un prémélange contenant 382,2 g de chlorure de calcium à l'état sec et 281,4 g de fluorure de néodyme ayant un diamètre moyen de particules de 60 μ m. On réalise le séchage dudit mélange pendant 24 heures dans une étuve à vide à une
15 température de 225°C et sous pression réduite de 1 mm de mercure (= 133,322 Pa). La charge précédemment définie est alors prête à l'emploi.

La réaction de réduction calciothermique du fluorure de néodyme est réalisée dans un creuset en tantale de 1 litre environ
20 placé au fond d'un réacteur en inconel qui est équipé d'une arrivée et d'une sortie d'argon et d'un thermocouple introduit dans une gaine thermométrique qui est plongée dans le milieu réactionnel contenu dans le creuset : la partie supérieure du réacteur est munie d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau froide
25 (environ 10°C).

On définit la proportion des constituants de la charge de telle sorte que les conditions énoncées, ci-après, soient remplies:

- que l'on obtienne un alliage contenant 12 % de fer
- que l'on ait un excès de calcium de 20 % par rapport au
30 poids stoechiométrique requis
- que l'on forme une scorie contenant 70 % de chlorure de calcium.

On introduit successivement au fond du creuset, 27,5 g de fer sous forme d'écaillés, 101 g de calcium sous forme de grenailles
35 et la charge précitée contenant 382,2 g de chlorure de calcium et 281,4 g de fluorure de néodyme.

Une fois le creuset remplacé dans le réacteur que l'on ferme, on abaisse la pression aux environs de 100 mm de mercure (= 13 332,2 Pa) pour chasser l'air puis on établit un balayage à l'argon sec qui sera maintenu tout au long de la réaction.

5 On effectue en même temps une montée en température jusqu'à obtention de la température fixée à 1100°C ; cette température étant tenue constante encore 30 minutes.

On recueille 562 g de scorie et on récupère 188 g d'un alliage néodyme-fer par coulage à chaud dans une lingotière en
10 fonte. Le rendement en néodyme dans l'alliage exprimé par rapport au néodyme contenu dans le fluorure de néodyme est de 81 %.

L'analyse de l'alliage obtenu est la suivante :

- 87,4 % de néodyme
- 12 % de fer
- 15 - 0,6 % de calcium.

EXEMPLE 2 -

Préparation d'un alliage néodyme-praséodyme-fer contenant 13 % de fer.

On commence par broyer, grossièrement, 530,8 g de chlorure
20 de calcium puis on le sèche pendant 3 heures, à une température de 350°C-400°C et sous pression réduite de 1 mm de mercure (= 133,322 Pa).

On fait ensuite un prémélange contenant 530,8 g de chlorure de calcium à l'état sec et 390,8 g d'un mélange contenant
25 96,4 % de fluorure de néodyme et 3,6 % de fluorure de praséodyme : ledit mélange ayant un diamètre moyen de particules de 60 µm. On réalise le séchage dudit mélange pendant 24 heures dans une étuve à vide à une température de 225°C et sous pression réduite de 1 mm de mercure (= 133,322 Pa). La charge précédemment définie est alors
30 prête à l'emploi.

La réaction de réduction calciothermique du fluorure de néodyme et du fluorure de praséodyme est réalisée dans un creuset en tantale de 1 litre environ placé au fond d'un réacteur en inconel qui est équipé d'une arrivée et d'une sortie d'argon et

d'un thermocouple introduit dans une gaine thermométrique qui est plongée dans le milieu réactionnel contenu dans le creuset : la partie supérieure du réacteur est munie d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau froide (environ 10°C).

5 On définit la proportion des constituants de la charge de telle sorte que les conditions énoncées, ci-après, soient remplies:

- que l'on obtienne un alliage contenant 13 % de fer
- que l'on ait un excès de calcium de 20 % par rapport au poids stoechiométrique requis
- 10 - que l'on forme une scorie contenant 70 % de chlorure de calcium.

On introduit successivement au fond du creuset, 38,2 g de fer sous forme d'écaillés, 140,3 g de calcium sous forme de grenailles et la charge précitée contenant 530,8 g de chlorure de calcium et 390,8 g d'un mélange de fluorure de néodyme et de fluorure de praséodyme.

Une fois le creuset remplacé dans le réacteur que l'on ferme, on abaisse la pression aux environs de 100 mm de mercure (= 13 332,2 Pa) pour chasser l'air puis on établit un balayage à l'argon sec qui sera maintenu tout au long de la réaction.

On effectue en même temps une montée en température jusqu'à obtention de la température fixée à 1100°C ; cette température étant tenue constante encore 30 minutes.

On recueille 717,2 g de scorie et on récupère 296 g d'un alliage néodyme-praséodyme-fer, par coulage à chaud dans une lingotière en fonte. Le rendement en terres rares dans l'alliage exprimé par rapport aux terres rares contenues dans les fluorures de néodyme et de praséodyme est de 90 %.

L'analyse de l'alliage obtenu est la suivante :

- 30 - 86 % d'un mélange contenant 96,4 % de néodyme et 3,6 % de praséodyme
- 13 % de fer
 - 1 % de calcium.

EXEMPLE 3 -Préparation d'un alliage néodyme-praséodyme-fer contenant 13 % de fer.

On reproduit l'exemple 2 à la différence près que l'on
5 met en oeuvre non pas un mélange de fluorure de néodyme et de
fluorure de praséodyme mais un mélange contenant 58 % de chlorure
de néodyme et 42 % de chlorure de praséodyme. Dans ce cas, les
chlorures de néodyme et de praséodyme sont séchés pendant 3 heures
dans une étuve à vide à une température de 220°C et sous pression
10 réduite de 1 mm de mercure (=133,322 Pa).

La charge mise en oeuvre selon le même mode opératoire
est la suivante :

- 39,3 g de fer
- 144 g de calcium
- 15 - 142,7 g de fluorure de calcium
- 498,6 g d'un mélange de chlorure de néodyme et de chlorure
de praséodyme

A la fin de la réaction, on obtient 519 g de scorie et
275 g d'un alliage néodyme-praséodyme-fer ce qui correspond à un
20 rendement en terres rares de 81 %.

L'alliage obtenu contient :

- 84 % d'un mélange contenant 58 % de néodyme et 42 % de
praséodyme
- 13 % de fer
- 25 - 3 % de calcium

RE V E N D I C A T I O N S

- 1 - Alliages de néodyme caractérisés par le fait qu'ils contiennent du néodyme et du fer.
- 2 - Alliages de néodyme selon la revendication 1 caractérisés
5 par le fait qu'ils contiennent au moins un métal d'une terre rare choisie dans le groupe formé par l'yttrium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, le lutécium.
- 3 - Alliages de néodyme selon la revendication 2 caractérisés
10 par le fait que le métal TR est le praséodyme.
- 4 - Alliages de néodyme selon la revendication 1 caractérisés par le fait qu'ils contiennent :
- de 70 à 95 % de néodyme
 - de 5 à 30 % de fer
 - 15 - de 0 à 3 % de métal réducteur
- 5 - Alliages de néodyme selon la revendication 4 caractérisés par le fait qu'ils contiennent :
- de 83 à 91 % de néodyme
 - de 9 à 16 % de fer
 - 20 - de 0 à 1 % de calcium
- 6 - Alliages de néodyme selon la revendication 2 caractérisés par le fait qu'ils contiennent :
- de 70 à 95 % d'un mélange de néodyme et de métal TR
 - de 5 à 30 % de fer
 - 25 - de 0 à 3 % de métal réducteur.
- 7 - Alliages de néodyme selon la revendication 6 caractérisés par le fait qu'ils contiennent :
- de 83 à 91 % d'un mélange de néodyme et de métal TR
 - de 9 à 16 % de fer
 - 30 - de 0 à 3 % de calcium
- 8 - Alliages de néodyme selon l'une des revendications 2, 6 et 7 caractérisés par le fait que la proportion de métal TR représente de 0 à 50 % du poids du mélange constitué par le néodyme et le métal TR.

- 9 - Alliages de néodyme selon la revendication 8 caractérisés par le fait que la proportion de métal TR représente de 0 à 10 % du poids du mélange constitué par le néodyme et le métal TR.
- 10 - Procédé de fabrication des alliages décrits dans l'une
5 des revendications 1 à 9 caractérisé par le fait qu'il consiste à réduire un halogénure de néodyme avec un métal réducteur, en présence de fer.
- 11 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que l'halogénure de néodyme est le fluorure de néodyme, le chlorure
10 de néodyme ou leur mélange.
- 12 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé par le fait que l'halogénure de néodyme est soumis à un séchage entre 100°C et 500°C, à l'air ou sous pression réduite comprise entre 1 mm de mercure (= 133,322 Pa) et 100 mm de mercure (= 13 332,2 Pa).
- 15 13 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que le métal réducteur est un métal alcalin tel que le sodium, le lithium, le potassium ou un métal alcalino-terreux tel que le calcium ou le magnésium.
- 14 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé par le fait
20 que le métal réducteur est le calcium.
- 15 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que l'on ajoute un halogénure de métal TR.
- 16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que l'halogénure de métal TR est soumis à un séchage entre 100°C et
25 500°C, à l'air ou sous pression réduite comprise entre 1 mm de mercure (= 133,322 Pa) et 100 mm de mercure (= 13 332,2 Pa).
- 17 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé par le fait que l'on ajoute au milieu réactionnel du chlorure de calcium, du fluorure de calcium ou leur mélange selon que l'halogé-
30 nure de néodyme est respectivement un fluorure de néodyme, un chlorure de néodyme ou leur mélange.
- 18 - Procédé selon l'une des revendications 15 et 16 caractérisé par le fait que l'on ajoute au milieu réactionnel du chlorure de calcium lorsqu'on met en oeuvre le fluorure de néodyme et un
35 fluorure de métal TR ; du fluorure de calcium lorsque l'on fait

- appel au chlorure de néodyme et à un chlorure de métal TR ; un mélange de fluorure de calcium et de chlorure de calcium si l'halogénure de néodyme ou de métal TR est un mélange de fluorure ou de chlorure ou si les halogénures de néodyme et du métal TR sont de nature différente.
- 19 - Procédé selon l'une des revendications 17 et 18 caractérisé par le fait que l'halogénure de calcium est soumis à un séchage entre 300°C et 400°C, sous pression réduite de 1 mm de mercure (= 133,322 Pa) à 100 mm de mercure (= 13 332,2 Pa).
- 20 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 19 caractérisé par le fait que la quantité d'halogénure de métal TR est telle que l'on obtienne un alliage dans lequel la proportion de métal TR représente de 0 à 50 % du poids du mélange constitué par le néodyme et le métal TR.
- 21 - Procédé selon la revendication 20 caractérisé par le fait que la quantité d'halogénure de métal TR est telle que l'on obtienne un alliage dans lequel la proportion de métal TR représente de 0 à 10 % du poids du mélange constitué par le néodyme et le métal TR.
- 22 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 21 caractérisé par le fait que la quantité de métal réducteur est égale à la quantité stoechiométrique ou en léger excès pouvant atteindre 20 % de la quantité stoechiométrique.
- 23 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 22 caractérisé par le fait que la quantité de fer est telle que l'on obtienne un alliage contenant de 5 à 30 % de fer.
- 24 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 23 caractérisé par le fait que la quantité d'halogénure de calcium ajoutée est telle que l'on obtienne une scorie contenant de 30 à 70 % de chlorure de calcium.
- 25 - Procédé selon la revendication 24 caractérisé par le fait que la quantité d'halogénure de calcium ajoutée est telle que l'on obtienne une scorie contenant de 60 à 70 % de chlorure de calcium.
- 26 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 25 caractérisé par le fait que la réaction est effectuée entre 800°C et 1100°C sous pression atmosphérique, mais en atmosphère de gaz inerte.

- 27 - Procédé selon la revendication 26 caractérisé par le fait que la réaction est effectuée entre 900°C et 1100°C.
- 28 - Procédé selon la revendication 26 caractérisé par le fait que l'on réalise une atmosphère de gaz inerte par exclusion de
5 l'air, puis, par balayage d'argon sec.
- 29 - Procédé selon la revendication 26 ou 27 caractérisé par le fait que l'on maintient la température choisie pendant une durée allant de 30 minutes à 3 heures.
- 30 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 29 caractérisé
10 par le fait que l'on sépare, en fin de réaction, l'alliage obtenu de la scorie, soit par coulée à chaud, soit par démoulage après refroidissement sous atmosphère de gaz inerte.

0134162



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 84 40 1307

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.4)
X	AT-B- 329 884 (TREIBACHER CHEMISCHE WERKE AG) * En entier *	1-30	C 22 B 5/04 C 22 C 28/00 C 22 B 59/00
A	FR-A- 986 924 (H. GEORGE) * En entier *	1-4, 6, 8-30	
A	FR-A- 489 155 (M. DUBURGUET)		
A	US-A-3 186 834 (D.L. SCHECHTER)		
A	US-A-1 648 954 (J.W. MARDEN)		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, 1980, page 379, no. 226435c, Columbus, Ohio, USA; V.D. SAVIN et al.: "Kinetics of the reduction of cerium and neodymium from chlorides by calcium" & ZH. FIZ. KHIM. 1980, 54(9), 2241-2245		C 22 B C 22 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18-10-1984	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			

0134162



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 84 40 1307

Page 2

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.4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, 1981, page 213, no. 195573k, Columbus, Ohio, USA; G.N. ZVIADADZE et al.: "Kinetics of aluminothermal reduction of neodymium from fluoride" & IZV. AKAD. NAUK SSSR, MET. 1981 (1), 14-17		
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, 1981, page 463, no. 157685m, Columbus, Ohio, USA; G.N. ZVIADADZE et al.: "Thermodynamics of the aluminothermal reduction of scandium, yttrium and neodymium from fluorides" & DEPOSITED DOC. 1980, VINITI 1804-1880, 19 pp.		
A	--- GMELIN HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE, 1976, partie B2, système no. 39, Springer Verlag, Berlin, DE; * Pages 214-215, "Seltenerdelemente" *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
A	--- M. BOUISSIERES et al.: "Nouveau traité de chimie minérale", tome VII, 1959, pages 488-525, Masson Editeurs, "Scandium-Yttrium - Eléments des terres rares-Actinium"		

-/-			
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18-10-1984	Examineur JACOBS J.J.E.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	CHIMIE ET INDUSTRIE, vol. 77, no. 2, février 1957, pages 277-288, Société de productions documentaires, Rueil-Malmaison, FR; F. TROMBE: "Préparation et propriétés des métaux des terres rares" * Pages 279-280 * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18-10-1984	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			