

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: **86201170.7**

⑤① Int. Cl.⁴: **C22B 34/24** , **C22B 9/22**

⑳ Date de dépôt: **03.07.86**

③① Priorité: **23.09.85 LU 86090**

④③ Date de publication de la demande:
01.04.87 Bulletin 87/14

⑥④ Etats contractants désignés:
AT BE DE GB SE

⑦① Demandeur: **METALLURGIE**
HOBOKEN-OVERPELT Société anonyme dite:
A. Greinerstraat, 14
B-2710 Hoboken(BE)

⑦② Inventeur: **de Vynck, Ivan A.**
Ottergemsesteenweg 430
B-9000 Gent(BE)
Inventeur: **de Backer, Pierre D.E.**
De Bruynlaan 107
B-2610 Wilrijk(BE)

⑦④ Mandataire: **Saelemaekers, Juul et al**
METALLURGIE HOBOKEN-OVERPELT A.
Greinerstraat 14
B-2710 Hoboken(BE)

⑨④ **Procédé pour préparer du tantale ou du niobium affiné.**

⑤⑦ Du tantale ou du niobium en poudre ou en morceaux contenant des impuretés volatiles, p.ex. de la poudre de tantale sodiothermique, est d'abord transformé en du métal coulé brut par fusion au moyen d'une torche à plasma et le métal coulé brut est ensuite affiné par fusion par bombardement d'électrons.

EP 0 216 398 A1

Procédé pour préparer du tantale ou du niobium affiné

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer du métal affiné, ce métal étant du tantale ou du niobium, à partir d'un matériau de départ constitué de ce métal en poudre ou en morceaux contenant des impuretés volatiles, suivant lequel on transforme d'abord le matériau de départ en du métal coulé brut que l'on soumet ensuite à au moins une fusion par bombardement d'électrons de manière à produire du métal coulé affiné.

Le procédé de l'invention est particulièrement intéressant pour préparer du tantale de haute pureté à partir de poudres de tantale sodiothermiques et de déchets d'anodes de tantale pour condensateurs.

Dans un procédé connu du type défini ci-dessus, on transforme d'abord une poudre de tantale sodiothermique en du tantale coulé brut en compactisant la poudre et en soumettant la poudre compactisée à une fusion par bombardement d'électrons. Ce procédé connu présente l'inconvénient que la fusion par bombardement d'électrons est dans ce cas particulier lente et coûteuse. Ceci est dû au fait que des impuretés sont vaporisées lors de la fusion, ce qui fait monter la pression dans le four, dans lequel on opère. Comme ce four requiert un vide très élevé pour qu'il puisse fonctionner, il s'ensuit qu'on ne peut faire fonctionner le four qu'à environ un tiers de sa puissance et que malgré cela il s'arrête encore souvent en attendant le rétablissement du vide requis, ce qui fait que finalement il ne fonctionne réellement qu'une faible fraction du temps.

Dans un autre procédé connu du type défini ci-dessus, on transforme d'abord une poudre de tantale sodiothermique en du tantale coulé brut en soumettant la poudre à un dégazage sous vide dans un four à induction, en compactisant la poudre dégazée et en soumettant la poudre compactisée à une fusion par bombardement d'électrons. Cette fusion peut être effectuée maintenant à une allure normale, puisque le dégazage sous vide a débarrassé le matériau à fondre de ses impuretés volatiles. Ce procédé présente néanmoins l'inconvénient d'être coûteux, puisqu'il requiert un dégazage sous vide et une fusion par bombardement d'électrons pour arriver à du tantale coulé brut.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé tel que défini ci-dessus, qui évite les inconvénients des procédés connus.

Selon l'invention, pour transformer le matériau de départ en du métal coulé brut on fond ce matériau tel quel ou à l'état compactisé par contact avec un plasma d'un gaz qui est inerte par rapport

au métal. Cette façon de transformer le matériau de départ en du métal coulé brut est beaucoup moins coûteuse que celles utilisées dans les procédés connus précités, parce qu'elle ne requiert pas du vide.

Il est à noter que l'on obtient dans le procédé de l'invention du métal coulé brut, qui est beaucoup moins pur que celui obtenu dans les procédés connus précités. Cependant, la Demanderesse a trouvé que ce métal coulé brut relativement impur obtenu comme produit intermédiaire dans le procédé de l'invention, se laisse aussi facilement transformer par fusion par bombardement d'électrons en du métal coulé affiné que le métal coulé brut relativement pur obtenu comme produit intermédiaire dans les procédés connus précités, ce qui est tout à fait surprenant.

Dans le procédé de l'invention on utilise de préférence en tant que gaz, qui est inerte par rapport au métal à fondre, du gaz noble. On obtient de bons résultats avec un plasma constitué d'argon, d'hélium ou d'un mélange d'argon et d'hélium, par exemple un mélange présentant un rapport volumique argon:hélium allant de 0,2 à 0,8.

Exemple 1

Cet exemple se rapporte à la préparation de tantale de haute pureté à partir d'une poudre de tantale sodiothermique par le procédé de l'invention.

La poudre de départ présente l'analyse suivante, en ppm : 49 C, 2700 O₂, 84 N₂, 75 H₂, 1438 S, 90 Na, 2430 K, 150 Fe.

La poudre est compactisée en un barreau cylindrique d'un diamètre de 50 mm par compression isostatique à 45.000 psi.

Le barreau est fondu dans un four à plasma. Le four est chauffé par trois torches à plasma, qui sont pointées vers une zone de fusion, les plans verticaux dans lesquels les torches sont situées formant entre eux des angles de 120°. Les torches sont du type ARCOS PJ 139; elles fonctionnent en mode non-transféré et elles ont chacune une puissance de 22,5 kW. Entre les torches, utilisées comme électrodes, un courant alternatif triphasé est superposé afin d'augmenter de 21,7 kW l'énergie contenue dans le plasma. La puissance totale atteint donc 89,2 kW. Le gaz plasmagène utilisé est constitué d'un mélange d'argon et d'hélium à 33 % en volume d'argon. Ce gaz est alimenté à un débit de 55 NI/minute. Ce même gaz est utilisé pour chasser l'air du four avant le commencement de l'opération de fusion. Une fois que l'air est

chassé du four, on allume les torches en créant ainsi une zone de fusion très chaude. On amène l'extrémité inférieure du barreau à fondre dans cette zone de fusion, où sous l'influence de la haute température du plasma le tantale fond goutte à goutte et on fait descendre le barreau au fur et à mesure qu'il est fondu. Le tantale fondu s'écoule dans un creuset en cuivre refroidi, muni d'un fond rétractable. Au fur et à mesure que le creuset est rempli on abaisse le fond de ce creuset et on forme ainsi un lingot de tantale brut. La vitesse de fusion est de 25,3 kg de Ta par heure et la consommation d'énergie de 3,5 kWh/kg de Ta.

Le tantale coulé brut ainsi obtenu présente l'analyse suivante, en ppm : 13 C, 2100 O₂, 30 N₂, 4 H₂, 7 S, < 2 Na, < 5 K, 52 Fe.

On refond le tantale coulé brut ainsi obtenu dans un four à bombardement d'électrons, la vitesse de fusion étant de 160 kg de Ta par heure et la consommation d'énergie de 2,6 kWh/kg de Ta. On obtient ainsi un lingot contenant, en ppm : 14 C, 139 O₂, 28 N₂, 1 H₂, < 1 S, < 2 Na, < 5 K, 25 Fe. Ce métal est suffisamment pur pour certaines applications.

Si l'on veut obtenir du tantale extra-pur, on refond encore une fois le lingot dans les mêmes conditions en produisant ainsi un lingot contenant, en ppm : 12 C, 63 O₂, 20 N₂, < 1 H₂, < 1 S, < 2 Na, < 5 K, < 10 Fe.

Exemple 2

Cet exemple se rapporte à la préparation de tantale de haute pureté à partir d'une poudre de tantale sodiothermique par le procédé de l'art antérieur mentionné ci-dessus en premier lieu.

La poudre de départ présente la même composition que celle utilisée dans l'exemple 1 et elle est compactisée en un barreau cylindrique de la même façon que dans l'exemple 1.

Le barreau est fondu dans un four à bombardement d'électrons. En fondant aussi vite que possible, la vitesse de fusion est de 10,4 kg de Ta par heure et la consommation d'énergie de 28,8 kWh/kg de Ta.

Le tantale coulé brut ainsi obtenu présente l'analyse suivante, en ppm : 8 C, 565 O₂, 35 N₂, < 1 H₂, < 1 S, < 2 Na, < 5 K, 35 Fe.

Une première refusion de ce métal, effectuée dans les mêmes conditions que les refusions effectuées dans l'exemple 1, fournit du tantale contenant, en ppm : 7 C, 101 O₂, 36 N₂, < 1 H₂, < 1 S, < 2 Na, < 5 K, < 10 Fe.

Une seconde refusion effectuée dans les mêmes conditions que la première fournit alors du tantale contenant, en ppm : 5 C, 59 O₂, 25 N₂, < 1 H₂, < 1 S, < 2 Na, < 5 K, < 10 Fe.

Lorsqu'on compare les exemples 1 et 2, on voit que la vitesse de fusion du matériau de départ compactisé réalisée dans l'exemple 1 est 2,5 fois plus élevée que celle réalisée dans l'exemple 2, alors que l'énergie consommée pour cette fusion dans l'exemple 1 est 8 fois moins élevée que celle consommée dans l'exemple 2. On voit également que les métaux obtenus dans les deux exemples par une refusion du tantale coulé brut au four à bombardement d'électrons ont des compositions comparables et que ceci est également le cas pour les métaux obtenus par double refusion du tantale coulé brut, quoique le tantale coulé brut de l'exemple 1 soit beaucoup moins pur que celui de l'exemple 2 et que toutes les refusions aient été effectuées dans les mêmes conditions.

Revendications

1. Procédé pour préparer du métal affiné, ce métal étant du tantale ou du niobium, à partir d'un matériau de départ constitué de ce métal en poudre ou en morceaux contenant des impuretés volatiles, suivant lequel on transforme d'abord le matériau de départ en du métal coulé brut que l'on soumet ensuite à au moins une fusion par bombardement d'électrons de manière à produire du métal coulé affiné, caractérisé en ce que pour transformer le matériau de départ en du métal coulé brut on fond ce matériau tel quel ou à l'état compactisé par contact avec un plasma d'un gaz, qui est inerte par rapport au métal.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que gaz, qui est inerte par rapport au métal, du gaz noble.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise du gaz noble contenant de l'argon.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise du gaz noble contenant de l'hélium.
5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise comme gaz noble un mélange d'argon et d'hélium.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le rapport volumique Ar:He va de 0,2 à 0,8.



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. 67, 1967, page 5339, résumé no. 56614d, Columbus, Ohio, US; K. SEIICHIRO et al.: "Melting and casting refractory or reactive metals by using a plasma electron beam", & NIPPON KINZOKU GAKKAISHI 31(4), 413-19 (1967)		C 22 B 34/24 C 22 B 9/22
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, 1982, page 264, résumé no. 73011w, Columbus, Ohio, US; S. KASHU et al.: "Vacuum plasma electron beam melting of reactive and refractory metals and their alloys. One step melting of low oxygen content titanium scrap by using VPEB", & J. ELECTROCHEM. SOC. 1981, 128(11), 2453-60		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, 1983, page 255, résumé no. 126768u, Columbus, Ohio, US; M. SUZUE et al.: "Ingot making of tantalum from high-level-oxygen-contents materials by vacuum plasma electron-beam (VPEB) process", & PROC. INT. CONF. VAC. METALL., 7th 1982, 2, 1300-7 --- -/-		C 22 B
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24-09-1986	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	

EP 86 20 1170

Page 2

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.4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, 1984, page 271, résumé no. 72690f, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 58 197 206 (HITACHI METALS LTD.) 16-11-1983		

A	FR-A-1 411 991 (STAHLWERKE SÜDWESTFALEN AG)		

A	GB-A-2 118 208 (ROLLS-ROYCE LTD.)		

A	GB-A-1 388 380 (THE BRITISH IRON AND STEEL RESEARCH ASSOCIATION)		

A	JOURNAL OF METALS, index au vol. 18, décembre 1966, pages 1303-1308, The Metallurgical Society of AIME, New York, US; H.A. WILHELM et al.: "Columbium metal by the aluminothermic reduction of Cb205" * Pages 1307, 1308 *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)

A	GB-A-2 117 412 (ROLLS-ROYCE LTD.)		

A	US-A-3 425 826 (F.A. SCHMIDT)		

	-/-		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24-09-1986	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 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 & : membre de la même famille, document correspondant	



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 3
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	FR-A-1 359 381 (TEMESCAL METALLURGICAL CORP.)		

A	US-A-3 838 288 (H. STOLZ)		

A	GB-A- 936 875 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.)		

A	US-A-4 518 418 (A.W. FLETCHER)		
	* Colonnes 12-15 *		

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24-09-1986	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	