



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Numéro de publication :

**0 216 398**  
**B1**

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :  
21.12.88

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> : **C 22 B 34/24, C 22 B 9/22**

(21) Numéro de dépôt : **86201170.7**

(22) Date de dépôt : **03.07.86**

(54) Procédé pour préparer du tantale ou du niobium affiné.

(30) Priorité : **23.09.85 LU 86090**

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

(45) Mention de la délivrance du brevet :  
**21.12.88 Bulletin 88/51**

(84) Etats contractants désignés :  
**AT BE DE GB SE**

(56) Documents cités :  
FR-A- 1 359 381  
FR-A- 1 411 991  
GB-A- 936 875  
GB-A- 1 388 380  
GB-A- 2 117 412  
GB-A- 2 118 208  
US-A- 3 425 826  
US-A- 3 838 288  
US-A- 4 518 418  
CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 67, 1967, page 5339,  
résumé no. 56614d, Columbus, Ohio, US; K. SEIL-  
CHIRO et al.: "Melting and casting refractory or  
reactive metals by using a plasma electron beam"  
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"  
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 elec-  
tron-beam (VPEB) process"

(73) Titulaire : **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. Greiner-**  
**straat 14**  
**B-2710 Hoboken (BE)**

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, 1984, page 271,  
résumé no. 72690f, Columbus, Ohio  
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.: "Colum-  
bium metal by the aluminothermic reduction of  
Cb205"

## Description

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 (voir p. ex. le brevet US-A-3 425 826). 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 beau-

coup 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 O<sub>2</sub>, 84 N<sub>2</sub>, 75 H<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub>, 30 N<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub>, 28 N<sub>2</sub>, 1 H<sub>2</sub>, < 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 O<sub>2</sub>, 20 N<sub>2</sub>, < 1 H<sub>2</sub>, < 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 O<sub>2</sub>, 35 N<sub>2</sub>, < 1 H<sub>2</sub>, < 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 O<sub>2</sub>, 36 N<sub>2</sub>, < 1 H<sub>2</sub>, < 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 O<sub>2</sub>, 25 N<sub>2</sub>, < 1 H<sub>2</sub>, < 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.

#### Claims

1. A process for the preparation of refined metal, this metal being tantalum or niobium, from a starting material composed of this metal in the form of powder or pieces containing volatile impurities, according to which the starting material is first converted into crude cast metal that is submitted afterwards to at least one electron beam melting in order to produce refined cast metal, characterized in that, to convert the starting material into crude cast metal, this material is melted as such or in compacted state by contact with a plasma of gas that is inert towards the metal.

2. A process according to claim 1, characterized in that a noble gas is used as a gas that is inert towards the metal.

3. A process according to claim 2, characterized in that a noble gas containing argon is used.

4. A process according to claim 2, characterized in that a noble gas containing helium is used.

5. A process according to any of the claims 2 to 4, characterized in that a mixture of argon and helium is used as a noble gas.

6. A process according to claim 5, characterized in that the volume ratio argon : helium goes from 0.2 to 0.8.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von raffiniertem Metall, wobei das Metall Tantal oder Niob ist und

man von einem aus dem Metall in Pulverform oder in Form von Stücken gebildeten Ausgangsmaterial, das flüchtige Verunreinigungen enthält, ausgehend, zunächst das Ausgangsmaterial in rohes Gußmetall überführt, welches man anschließend wenigstens einem Schmelzen durch Beschuß mit Elektronenstrahlen zur Erzeugung von raffiniertem Gußmetall unterzieht, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Überführung des Ausgangsmaterials in rohes Gußmetall dieses Material als solches oder in kompaktiertem Zustand durch Kontakt mit einem Gasplasma schmilzt, das gegenüber dem Metall inert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man als gegenüber dem Metall inertes Gas ein Edelgas verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Argon enthaltendes Edelgas verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Helium enthaltendes Edelgas verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Edelgas eine Mischung von Argon und Helium verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis Argon : Helium von 0,2 bis 0,8 geht.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5