

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: **87420319.3**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 C 33/00**
C 22 C 28/00

⑱ Date de dépôt: **26.11.87**

③① Priorité: **27.11.86 FR 8616948**

④③ Date de publication de la demande:
06.07.88 Bulletin 88/27

⑧④ Etats contractants désignés: **DE GB**

⑦① Demandeur: **COMURHEX Société pour la Conversion de l'Uranium en Métal et Hexafluorure**
Tour Manhattan La Défense 26, place de l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)

⑦② Inventeur: **Jourdan, Alex**
16, rue Washington
F-11100 Narbonne (FR)

⑦④ Mandataire: **Séraphin, Léon et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)

⑤④ Procédé d'élaboration par métallothermie d'alliages purs à base de terres rares et de métaux de transition.

⑤⑦ Procédé industriel d'obtention, de préférence sans coulée, de lingots d'alliage-mère de haute pureté à base d'au moins une terre-rare et d'au moins un métal de transition, par réduction métallothermique d'un composé de ladite terre-rare à l'aide d'un agent réducteur, comme les métaux alcalins ou alcalino-terreux, caractérisé en ce que le métal de transition est introduit dans le mélange réactionnel de départ au moins en partie sous forme d'un composé réductible par l'agent réducteur utilisé.

Description**PROCEDE D'ELABORATION PAR METALLOTHERMIE D'ALLIAGES PURS A BASE DE TERRES RARES ET DE METAUX DE TRANSITION****5 DOMAINE TECHNIQUE**

L'invention concerne un procédé industriel d'élaboration d'alliages purs de terres rares et de métaux de transition et éventuellement d'autres ajouts en faible quantité, par réduction métallothermique de leurs composés (halogénures, oxydes...).

10 Ce procédé est principalement appliqué à la préparation d'alliage mère pour la fabrication des aimants permanents à base de terres rares, principalement les aimants néodyme-fer-bore.

ETAT DE LA TECHNIQUE

15 La réaction de réduction métallothermique des composés de terres rares, y compris l'Yttrium, ayant un degré d'oxydation positif, particulièrement les oxydes et/ou halogénures, par un métal alcalin ou alcalino-terreux, est bien connue.

De même est connue l'application de cette réaction à l'obtention d'alliages-mères de terres rares, de fer (ou autres métaux de transition tels que cobalt, nickel...), de bore, pouvant contenir en outre d'autres éléments, à partir d'un composé de terres rares auquel on a mélangé du Fe et/ou du Bore, le bore pouvant aussi être introduit sous forme de ferro-bore ou d'un de ses composés (JP 60-77943/85 ou JP 60-27105/85).

20 Le brevet JP 59-219404 décrit la réduction des oxydes de terres rares par Ca ou CaH_2 à 1120°C . Le brevet Jp 60 77943 décrit la réduction des oxydes ou halogénures des terres rares par Ca en présence de Fe et B. Ce dernier peut être ajouté sous forme d'halogénures, d'oxyde ou de ferro-bore; le Fe peut être ajouté sous forme de poudre ou peut provenir en partie du creuset dans lequel est réalisée la réduction. La quantité de Ca est 2 à 4 fois la stoechiométrie et le chauffage du milieu réactionnel est effectué sous gaz inerte, avec agitation, en présence de CaCl_2 (flux) jusqu'à une température située entre 900 et 1200°C . Le produit est alors coulé.

D'autres éléments peuvent être ajoutés lors de la réaction pour améliorer la qualité des aimants permanents réalisés à partir de l'alliage obtenu.

30 La demande de brevet EP 170372 décrit la réduction des oxydes de terres rares par Ca. Les oxydes sont dissous dans un mélange de chlorure ($\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$), dans lequel on introduit la poudre de calcium ainsi que des éléments tels que Fe, Zn pour baisser le point de fusion de l'alliage obtenu. Le réacteur est chauffé vers 675°C - 700°C , le mélange est agité et on ajoute régulièrement du CaCl_2 pour maintenir sa concentration à 70 %.

35 La demande de brevet EP 170373 décrit comme précédemment un procédé de réduction de l'oxyde de terre rare par le Ca, mais ledit calcium est généré dans le milieu réactionnel par addition de sodium qui réagit avec le chlorure de Calcium. La température de chauffage se situe entre 650 et 800°C et le mélange réactionnel est agité.

40 La demande de brevet FR 2 548 687 avec son certificat d'addition FR 2 551 769 décrivent la réduction des halogénures de terres rares, auxquels on peut ajouter les éléments intervenant dans la fabrication de l'aimant, par un métal alcalin (Na, K, Li) ou alcalino-terreux (Ca, Mg) en excès, en présence d'un fondant (CaCl_2 et/ou CaF_2) de la scorie obtenue. La température de chauffage est comprise entre 800°C et 1100°C et la réaction a lieu sous atmosphère inerte.

45 Ces procédés d'élaboration d'alliages de terres rares où les éléments métalliques d'addition sont introduits sous leur forme élémentaire, à des bains liquides plus ou moins visqueux conduisent à des inclusions gênantes de scories dans la phase métal obtenue et à une pureté discutable de l'alliage : notamment présence d'oxygène, de métal réducteur, d'halogénures.... Et ceci malgré la recherche de bonnes conditions de décantation entre les phases scorie et métal, obtenues d'une part en abaissant au maximum les points de fusion desdites phases par l'emploi préférentiel de compositions eutectiques dont les points de fusion peuvent aller de 650°C à 800°C , d'autre part en employant des températures de chauffage allant jusqu'à 1100°C .

50 Par ailleurs, les terres rares étant très agressives et ayant un pouvoir réducteur élevé, le choix d'un réacteur qui soit réfractaire et inerte est difficile. Les métaux sont en général attaqués par les terres rares et peuvent ainsi polluer l'alliage. Seuls le tantale et le nitrure de bore résistent bien, mais ce sont des matériaux coûteux et difficiles à mettre en oeuvre, rendant ainsi leur utilisation industrielle problématique et irréaliste.

55 On a proposé cependant d'utiliser des creusets en fer ou acier de différentes nuances. En effet le fer est dissous par les terres rares mais il n'apporte pas d'éléments polluant étant lui-même un constituant de l'alliage. Cette solution est envisageable au prix de précautions opératoires : limitation de durée et de température. On obtient alors une séparation mal définie entre l'alliage fondu et le creuset, ce qui nécessite de récupérer l'alliage par coulée, source de pollution et d'inclusions, ou ce qui conduit, après refroidissement en creuset perdu, à des teneurs de l'alliage en Fe très hétérogènes.

60 Les céramiques habituelles telles que celles à base d'alumine, de magnésie, de silice, d'une part ont tendance à être soit réduites par le métal réducteur utilisé, soit par les terres rares produites, particulièrement par le Néodyme, et ainsi à être source de pollution de l'alliage, d'autre part à être attaquées par les scories

produites, rendant problématique la tenue du réacteur dans le temps; la séparation entre la scorie et l'alliage peut alors être mal définie et être source d'inclusions dans l'alliage.

De même, les céramiques contenant du carbone peuvent entraîner une carburation des terres rares. Les produits comme le nitrure de bore seraient utilisables, mais étant donné leur coût, leur emploi industriel est compromis. Seuls des réfractaires de même nature que la scorie produite sont susceptibles de ne pas polluer l'alliage à condition toutefois de limiter la durée et la température de l'opération pour que le fondant introduit dans le milieu réactionnel n'ait pas la possibilité d'attaquer le réfractaire.

OBJET DE L'INVENTION

L'objet de l'invention est donc d'obtenir un alliage-mère principalement destiné à la fabrication d'aimants permanents contenant une ou plusieurs terres rares (y compris l'Yttrium), du Fe pouvant être partiellement substitué ou additionné par un autre élément de transition tels que le cobalt, le nickel, l'étain, le zinc... et éventuellement d'autres éléments tels que le bore, qui soit de grande pureté, sans inclusion ni pollution par les réactifs ou autres produits présents, et dans des conditions industrielles et économiques (rendement élevé proche de ou supérieur à 95 %, mise au mille des réactifs faible, productivité élevée).

Un autre objet est d'obtenir cet alliage par réduction métallothermique à partir de composés courants des terres rares, utilisés seuls ou en mélange, de degré d'oxydation positif, tels que les oxydes et/ou les halogénures, par un quelconque métal alcalin ou alcalino-terreux, par exemple le sodium, le calcium, le magnésium.

Un autre objet est l'obtention de lingots d'alliage de tailles très variées allant de quelques kgs à plus d'une tonne.

Un autre objet est l'obtention de lingots d'alliage, sans coulée (bien que l'utilisation d'une coulée soit aussi possible), présentant après refroidissement une bonne homogénéité de composition et des états de surface très lisses de façon qu'ils soient commercialisables sans lavage ou autres traitements de refusion ou purification, seulement un léger décapage est suffisant. Autrement dit l'objet est d'obtenir une très bonne séparation alliage-scorie avec une récupération aisée de l'un et de l'autre, l'alliage ne présentant pas d'inclusions de scories et vice-versa.

Un autre objet est la mise au point d'un procédé simple et rapide, en particulier sans utilisation d'atmosphère spéciale, par exemple vide et/ou gaz inerte, et sans utilisation d'une charge de fondant de la scorie.

Un autre objet est la possibilité de recyclage de la scorie générée après élimination des éléments solubles eux-mêmes récupérables.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention est un procédé industriel d'obtention (de préférence sans coulée) de lingots d'alliage-mère de haute pureté, principalement en vue de leur utilisation pour la fabrication d'aimants permanents, à base de terres rares, contenant au moins un ou plusieurs métaux de transition tels que préférentiellement mais non limitativement fer, cobalt, nickel, et éventuellement d'autres éléments tels que le bore, le silicium, l'aluminium, en général contenant tout élément efficace pour améliorer les qualités métallurgiques et/ou magnétiques (point de curie, champ coercitif, induction rémanente) des alliages obtenus. C'est un procédé opérant par réduction métallothermique d'un composé de terres-rares (y compris l'Yttrium) ou d'un mélange de ces composés, à l'aide d'un agent réducteur comme les métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que sodium, calcium, magnésium, ou leurs composés réducteurs tels que les hydrures.

Il est caractérisé en ce que :

- on confectionne un mélange réactionnel de départ en y incorporant le métal de transition au moins en partie sous forme de composé et un complément d'agent réducteur pour réduire ce composé,
- le mélange réactionnel ainsi obtenu est introduit dans un récipient, ou creuset, de préférence préalablement revêtu à l'intérieur d'une brasque sèche réfractaire à haut point de fusion
- la réaction est ensuite déclenchée soit par chauffage du creuset par l'extérieur à une température modérée n'excédant pas en général 300°C, soit par amorçage direct à l'aide de dispositifs connus (charges amorçantes, électricité).

Le creuset est ensuite mis à refroidir à l'air libre ou par tout autre moyen connu, la charge du creuset une fois solidifiée et suffisamment refroidie est démoulée, le lingot d'alliage est alors séparé de sa scorie.

Le mélange réactionnel de départ comprend donc :

- des composés d'une ou plusieurs terres rares (y compris l'Yttrium et le mischmetal), en particulier de Néodyme seul ou additionné de praséodyme (didyme) et/ou de dysprosium ou d'autres terres rares. Les types de composés utilisés sont surtout les oxydes ou préférentiellement les halogénures en particulier les fluorures; on peut utiliser un mélange de plusieurs types de composés, mais préférentiellement on en utilise un seul.
- un ou plusieurs métaux de transition constitutifs de l'alliage, introduits dans ledit mélange au moins en partie sous forme de composés; ces métaux sont plus précisément, ceux appartenant au groupe formé par Fe, Co, Ni, V, Cr, Bi, Ge, Ga, Pb, Ag, Au, Be, Zn, Ti, Nb, Ta, Cu, Mo, W, Mn, Sb, Sn, Zr, Hf ou autres mais préférentiellement le Fe, Co, Ni, et plus particulièrement Fe. Les composés sont en général les oxydes et les halogénures, plus particulièrement les chlorures tels que ceux de fer, par exemple le chlorure ferrique et sont utilisés préférentiellement seuls ou en mélange, mélange d'anions différents et/ou de cations différents. Ces

métaux de transition peuvent aussi être introduits dans le mélange de départ en partie seulement sous leur forme élémentaire. Une application particulièrement intéressante du procédé consiste à introduire dans le mélange de départ au moins un composé de fer, préférentiellement le chlorure ferrique.

- éventuellement des composés tels que le bore qui peut être introduit, sous sa forme élémentaire, ou sous forme de composés comme son oxyde, ses halogénures ou du ferro-bore ou bien additionné d'éléments tels que C, P, S, Cu, Si, Al

- l'agent réducteur solide, sous forme de granulés, limailles, copeaux, pastilles...

Les composés des terres-rares, de même que les composés des métaux de transition ou des autres éléments d'addition sont de préférence utilisés sous leur forme anhydre.

Le mélange réactionnel doit être de préférence sec et peut se présenter sous forme de poudre ou de pastilles. En particulier, une opération de séchage des différents composés peut être nécessaire avant confection du mélange, pour que sa teneur en eau ne dépasse pas 0,5 %, mais en général ces produits sont peu hygroscopiques et ont une humidité inférieure à 0,1 %.

La présence des métaux de transition sous forme de composés réductibles en quantité suffisante est nécessaire pour contribuer au bilan thermique de la réaction notamment à la fusion de la charge réactionnelle.

En général, il est très important que les anions liés aux terres rares et ceux liés au métal de transition constituant l'alliage, soient différents de façon à obtenir après réduction une scorie à bas point de fusion. Par exemple on peut utiliser un oxyde ou un fluorure de terre rare et un chlorure de métal de transition (Fe par exemple). Ainsi, l'ajout d'un fondant de la scorie, s'il peut être utile dans certains cas, n'est en général pas nécessaire.

En particulier l'utilisation de chlorure ferrique est avantageux car, outre le fait que c'est un produit disponible aisément sur le marché en quantité industrielle alors que par exemple le fluorure ne se trouve pas en quantité industrielle et que son prix en exclut l'emploi, il présente la particularité de donner une réaction fortement exothermique lors de sa réduction.

La quantité des différents produits du mélange réactionnel est réglée principalement par la composition de l'alliage à obtenir. Les quantités respectives de terres rares et de métal de transition peuvent aussi être choisies préférentiellement de façon à ce que l'on obtienne en fin de réaction un alliage à bas point de fusion, au voisinage par exemple de sa composition eutectique (en particulier cas du Fe et du Nd), l'élément d'addition éventuel venant se rajouter à cette composition. De plus, un autre critère essentiel du choix de la quantité du ou des composés du ou des métaux de transition dont la présence est nécessaire est basé sur la quantité de calories dégagées par la réduction desdits composés qui doit être suffisante pour provoquer la fusion de l'ensemble de la charge réactionnelle, y compris le métal de transition éventuellement ajouté en partie sous forme élémentaire, et pour l'amener à une température suffisamment élevée favorisant la décantation alliage-scorie. La scorie générée lors de la réduction du composé du métal de transition sert également de fondant pour la scorie issue de la réduction du composé de terres-rares.

Ce procédé est applicable en particulier à la production de lingots d'alliage-mère de grande pureté à base de néodyme et de fer, qui peut contenir aussi du praséodyme et/ou du dysprosium en addition ou en substitution partielle du néodyme, et éventuellement du bore. Cet alliage-mère peut être utilisé, après ajustement ultérieur des compositions, à la réalisation d'aimants permanents contenant environ 34 % Nd, 65 % Fe, 1 % B. Cet exemple permettra d'illustrer la détermination de la composition du mélange réactionnel de départ et dans ce cas le rapport pondéral terre-rare/Fe = 88/12 est le plus favorable pour obtenir un alliage-mère à bas point de fusion dont la composition pourra être ultérieurement ajustée à la valeur souhaitée pour l'aimant final. Mais plus généralement on peut faire varier la proportion du composé du ou des métaux de transition introduits dans le mélange réactionnel de départ de telle façon que le rapport du poids du ou desdits métaux de transition introduits sous forme de composé, au poids de l'ensemble terre rare plus métal de transition total soit compris entre 5 et 50% et préférentiellement entre 10 et 20 %. Ces plages de valeur sont particulièrement recommandées quand le métal de transition est le fer et qu'il est utilisé sous forme de chlorure, par exemple chlorure ferrique.

La teneur finale de l'alliage en métal ou métaux de transition peut être obtenue en le ou les introduisant dans le mélange réactionnel de départ en partie sous forme de composés dans les plages de teneurs citées plus haut et en partie sous forme élémentaire (par exemple chlorure ferrique plus Fe et/ou plus cobalt), de façon à ce que l'exothermicité dégagée par les différentes réactions de réduction soit telle que l'alliage obtenu et la scorie générée fondent et aient une viscosité suffisamment faible pour obtenir une bonne décantation alliage-scorie. Comme cela a déjà été dit, on peut également ajouter un élément tel que bore sous forme élémentaire ou de composés au mélange réactionnel.

L'agent réducteur est introduit en léger excès par rapport à la quantité totale nécessaire à la réduction de l'ensemble des composés à réduire, y compris éventuellement les composés du bore ou autres éléments. Cet excès est compris en général entre 0 et 20 % et préférentiellement entre 0 et 10 %.

Pour effectuer la réaction on utilise un récipient ou creuset de forme quelconque, adapté en particulier à la forme que l'on veut donner au lingot d'alliage et à la scorie, pour en faciliter par exemple le démoulage, l'usinage ultérieur ou toutes autres opérations.

La matière du creuset est de nature quelconque et doit résister aux contraintes mécaniques et thermiques subies au cours du remplissage, de la réaction métallothermique, du refroidissement ou de la coulée, du démoulage et/ou du nettoyage effectué entre chaque élaboration métallothermique. On choisit de préférence un creuset métallique en particulier en acier.

Par éviter la corrosion chimique on peut utiliser un creuset à double enveloppe refroidie par un fluide, l'eau par exemple, ou encore un creuset revêtu d'une brasque intérieure sèche, compacte et réfractaire à haut point de fusion. En général cette dernière est de même nature que la scorie générée par la réduction du composé de terres-rares, par exemple CaO , CaF_2 , MgO , MgF_2 . Etant un sous produit de la réaction elle sera ainsi aisément recyclable, disponible en quantité suffisante et ne sera pas attaquée par l'alliage fondu. Son épaisseur varie de 0,5 cm à 5 cm selon la taille du lingot produit. Elle peut être soit confectionnée en introduisant dans le creuset une forme mâle délimitant ainsi un espace annulaire dans lequel on introduira la poudre à brasque sèche qui sera tassée par tout moyen approprié (vibreux, table à choc, etc...), puis en retirant ladite forme mâle, soit remplacée par un creuset réfractaire préfabriqué, à partir par exemple de ladite scorie, aux dimensions du creuset métallique dans lequel il sera introduit.

Le mélange réactionnel suffisamment homogénéisé, est introduit à l'intérieur du creuset métallique ou brasqué. On peut le tasser afin d'augmenter la quantité introduite; un bouchon de brasque de quelques centimètres d'épaisseur est réalisé au-dessus de la surface supérieure du mélange après avoir éventuellement dégazé le mélange réactionnel.

Le récipient plein peut être laissé ouvert, mais on peut le fermer à l'aide d'un couvercle fixé au creuset, par exemple par boulonnage afin d'éviter des projections éventuelles lors de la réaction.

On démarre ensuite la réaction, par amorçage par un moyen connu tel qu'une charge d'amorçage, courant électrique... ou par chauffage en introduisant le récipient dans un four de type quelconque (à résistance, à combustible, à induction, solaire ...) porté à une température modérée d'au moins 150°C et préférentiellement située entre 150°C et 300°C , qu'il n'est pas nécessaire de dépasser. La durée de chauffage varie de 0,5 à 5 h.

En effet, la réaction démarre d'elle-même et la chaleur dégagée "in situ" est telle que les produits de la réaction fondent; la température atteinte est généralement d'au moins 1300°C . L'alliage précipite au fond du creuset de brasque sans l'attaquer et la scorie à bas point de fusion surnage en attaquant partiellement ladite brasque.

La réaction est rapide, de l'ordre de quelques minutes. Ainsi, l'alliage n'a pas la possibilité de subir une oxydation sensible étant protégé par la scorie générée; ceci permet d'effectuer en général l'opération à pression atmosphérique et sous air. Cependant, pour éviter tout risque de pollution par l'oxygène de l'air, on peut opérer sous pression réduite, ou sous atmosphère inerte ou réductrice à pression normale ou supérieure à la pression atmosphérique.

On laisse refroidir le récipient à l'air libre ou par tout autre moyen de refroidissement accéléré (eau dans la double enveloppe, courant d'air, eau de ruissellement, trempe, etc...).

Une fois le creuset suffisamment froid pour être manipulé aisément, il est vidé de son contenu solidifié: alliage, scorie, brasque; le lingot qui se sépare bien de la scorie et de la brasque est ensuite nettoyé, usiné pour enlever les éventuelles adhérences de scories.

Ce procédé permet d'obtenir de lingots d'alliage sans inclusion, de grande pureté, et de composition homogène. Les rendements sont en général proches de ou supérieurs à 95 % sans qu'une agitation en cours de réaction, ni qu'un chauffage de longue durée et à haute température soient nécessaires.

Comme cela vient d'être dit, ce procédé peut être mis en oeuvre sans coulée. Mais on peut également recourir en cas de besoin à la coulée du métal et/ou de la scorie avant l'opération de refroidissement et de solidification, par tous dispositifs connus.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention peut être complété avantageusement par une récupération de la brasque à haut point de fusion contenue dans la scorie obtenue. En effet, si ladite scorie contient un halogénure soluble et un fluorure ou oxyde réfractaire insoluble, on peut le traiter par de l'eau (après broyage éventuel), séparer la partie insoluble qui peut être alors séchée et recyclée, après broyage et ajustement granulométrique, pour servir au brasquage du creuset.

C'est le cas par exemple quand les composés de terres rares sont des oxydes ou des fluorures, que les composés des métaux de transition sont des chlorures et que le réducteur est le Ca ou le Mg; la scorie est alors traitée par l'eau, on sépare dans la phase aqueuse les chlorures de calcium et/ou magnésium et dans la phase solide les oxydes ou fluorures de calcium et/ou magnésium qui peuvent être alors soit recyclés pour faire la brasque de l'opération suivante, ou pour tout autre usage ou stockage.

Dans une variante du procédé on peut introduire dans le mélange réactionnel de départ un composé de métal de transition donnant après réduction un métal volatil qui, dans ladite variante, peut être éliminé, de l'alliage mère obtenue, par distillation. Ainsi, le mélange réactionnel peut par exemple contenir le composé de terres rares, un composé de Zn, tel que son chlorure, un autre métal de transition sous forme élémentaire tel que Fe et le réducteur.

L'alliage étant ensuite obtenu selon le procédé conforme à l'invention, la variante consiste à reprendre l'alliage mère, à le refondre sous vide ou atmosphère contrôlée et à distiller le Zn pour obtenir le métal de terre-rare.

Les exemples suivants permettront d'illustrer différentes possibilités de l'invention.

Exemple 1

- Préparation du creuset et de sa brasque :

On utilise un creuset en acier doux de forme tronconique d'environ 250 l, dans lequel on introduit une forme mâle de façon à délimiter un espace annulaire d'épaisseur constante. Le creuset est fixé sur une table vibrante.

Une poudre de CaF_2 est séchée à 150°C pendant 24 h, puis introduite dans l'espace annulaire et simultanément tassée à l'aide de la table vibrante.

Après extraction de la forme mâle, le creuset brasqué est prêt pour recevoir le mélange réactionnel.

5 - Préparation du mélange réactionnel.

On mélange sommairement :

119,6 kg de NdF_3

53,2 kg de Ca

34 kg de FeCl_3 anhydre

10 soit $\text{Fe/Tr} + \text{Fe} = 12\%$ (Tr : Terres rares

et un excès de calcium de 10 %.

Ce mélange est introduit dans le creuset revêtu intérieurement de sa brasque.

Une couche de brasque formant bouchon est mise au-dessus du mélange, et le creuset est fermé par un couvercle en acier boulonné sur le creuset.

15 Un thermocouple est placé au contact de la paroi extérieure du creuset.

- Réaction

Le creuset est placé dans un four. On chauffe progressivement jusqu'à une température de 150°C en 0,5 h, on maintient un palier à cette température jusqu'au démarrage de la réaction observée sur le thermocouple; il se produit au bout de 2h45.

20 La réaction dure quelques minutes. Le chauffage est arrêté, le creuset sorti du four et mis en refroidissement à l'air libre.

La réaction dure quelques minutes. Le chauffage est arrêté, le creuset sorti du four et mis en refroidissement à l'air libre.

- Démoulage - Résultats

25 Le creuset est retourné et vidé de son contenu solide : la brasque est restée sous forme de poudre et on sépare aisément le lingot d'alliagemère de la scorie.

Le lingot est ensuite brossé et nettoyé avant d'en prélever des échantillons.

Le lingot obtenu pèse 93,4 kg et son analyse est la suivante (% poids):

Nd 86,8 %

30 Fe 12,3 %

Ca 0,4 %

Autres impuretés 0,5 % (Al, Si, Mg, Cl, F, Mn, Ti, O_2 , N_2)

Rendement en Nd = 94,6 %

35 Exemple n° 2

La même procédure que dans l'Exemple 1 a été suivie, par contre le mélange de départ est différent par le rapport $\text{Fe/TR} + \text{Fe} = 20\%$ et l'excès de Ca = 20 %. Sa composition est la suivante :

107,1 kg de NdF_3

55,7 kg de FeCl_3

40 63,2 kg de Ca.

Le lingot obtenu pèse 94,4 kg et sa composition est la suivante (% 35 en poids) :

Nd 80,8 %

Fe 18,0 %

Ca 0,41 %

45 Autres impuretés 0,79 %

Le rendement en terre rare est de 99,4 %.

Exemple n° 3

50 Dans cet exemple, une partie du Fe a été ajoutée dans le mélange réactionnel de départ sous forme métallique. La même procédure que dans l'Exemple 1 a été suivie mais avec un creuset plus petit.

Composition du mélange :

NdF_3 948 g

FeCl_3 493 g

Ca 560 g

55 Fe 390 g

Dans ce cas on a :

un rapport Fe (sous forme de composé)/Terres rares + Fe total = 13,7%

un excès de Ca égal à 20 %.

Le lingot obtenu pèse 1220 g et sa composition est la suivante :

60 Nd 55,1 %

Fe 44,0 %

Ca 0,1 %

Cl 0,04 %

F 0,06 %

65 Autres impuretés 0,7 %.

Le rendement en Terre Rare est de 98,9 %.

Exemple n° 4

Dans cet exemple, une partie du Fe sous forme métal de l'exemple précédent est remplacé par du ferro-bore avec une composition du mélange qui est devenue la suivante :

NdF₃ 948 g

FeCl₃ 493 g

Ca 560 g

EMI PA=15 FR=1 HE=25 WI=95 TI=TAB

On a un rapport : Fe(sous forme de composé)/Terres-rares + Fe total = 13,7%

Le lingot obtenu pèse 1214 g et sa composition est la suivante :

Nd 53 %

Fe 45,1 %

B 1,5 %

Ca 0,15 %

Autres impuretés 0,25 %

Le rendement en terres-rares est de 94,7 %.

Exemple n° 5

La même procédure que dans l'exemple 1 a été suivie, mais en remplaçant le néodyme par du dysprosium.

Composition du mélange de départ :

DyF₃ 2377,4 g

FeCl₃ 1277,9 g

Ca 1349,7 g

soit un rapport Fe/TR + Fe = 20 %.

Le poids du lingot obtenu est 2146,4 g.

La composition du lingot obtenu est :

Dy 79,8 %

Fe 9,4 %

Ca 0,3 %

Autres impuretés 0,5 %.

Le rendement en terres-rares est 97,4 %.

Revendications

1. Procédé industriel d'obtention, de préférence sans coulée, de lingots d'alliage-mère de haute pureté à base d'au moins une terre rare et d'au moins un métal de transition, par réduction métallothermique d'un composé de ladite terre-rare à l'aide d'un agent réducteur choisi parmi les métaux alcalins ou alcalino-terreux, contenus dans un mélange réactionnel de départ, caractérisé en ce que :

- on confectionne un mélange réactionnel de départ en y incorporant le métal dse transition au moins en partie sous forme de composé dont l'anion est différent de celui du composé de la terre rare et un complément dudit agent réducteur pour réduire ce composé;

- on introduit le mélange réactionnel ainsi constitué dans un récipient ou creuset;

- on déclenche ensuite la réaction soit par amorçage direct à l'aide de tous moyens connus, soit par chauffage du creuset à une température modérée n'excédant pas en général 300°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange réactionnel de départ comporte un seul composé de terres-rares et préférentiellement de Néodyme.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange réactionnel comporte un mélange de composés de terres-rares et préférentiellement un mélange de composés de néodyme et praséodyme éventuellement de dysprosium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le composé de terres-rares est choisi dans le groupe formé par les oxydes et les halogénures.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le composé de terre-rare est un fluorure.

6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le mélange réactionnel de départ comporte un seul composé de métal de transition, préférentiellement le fer sous forme chlorure.

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le mélange réactionnel de départ comporte un mélange de composés de métal de transition.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 6, 7 caractérisé en ce que le ou les métaux de transition sont incorporés dans le mélange réactionnel de départ, en partie sous forme élémentaire.

9. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on ajoute au mélange réactionnel de départ un autre élément tel que le bore sous forme d'oxyde, de fluorure, de ferro-bore ou élémentaire.

10. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le réducteur est le calcium, le magnésium ou le sodium, mais préférentiellement le calcium.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que l'excès d'agent réducteur par rapport à la quantité nécessaire pour réduire la totalité des composés présents dans la mélange réactionnel de départ est d'au plus 20 % et préférentiellement d'au plus 10 %.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que la proportion du ou des composés des métaux de transition dans le mélange réactionnel de départ est comprise dans la plage de 5 à 50 % et préférentiellement de 10 à 20 % exprimé en poids de métal par rapport au poids du total des terres-rares plus métal.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le creuset est à double enveloppe refroidie par un fluide.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le creuset est revêtu intérieurement d'une brasque.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14 caractérisé en ce que le mélange réactionnel, une fois introduit dans le creuset, est recouvert par un bouchon de brasque et par un couvercle fixé au creuset.

16. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la réaction est déclenchée en chauffant le creuset, préalablement revêtu intérieurement de la brasque et rempli du mélange réactionnel, à une température comprise entre 150°C et 300°C.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 caractérisé en ce que quand l'alliage mère obtenu contient un métal volatil, ledit alliage est refondu et le métal volatil éliminé par pour distillation.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 87 42 0319

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	GB-A-2 098 629 (CONTINENTAL ALLOYS) * Revendications 1,4,5; page 2, lignes 40-77 *	1	C 22 C 33/00 C 22 C 28/00
A,D	FR-A-2 548 687 (RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES) * Revendications 7,8,10,11,13,15 *	1,2,4,5 ,11,12	
A	DE-B-2 303 697 (TH. GOLDSCHMIDT AG) * Revendications 1,2,4,9,11 *	1,14	
A	DE-A-2 034 385 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) * Revendications 1,2,4 *	1	
A	EP-A-0 184 722 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO.) * Revendications 9,11 *	1,4,11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 22 C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 04-03-1988	Examineur LIPPENS M.H.
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			