



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016110515, 22.03.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.03.2016Дата регистрации:
03.11.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.03.2016

(43) Дата публикации заявки: 25.09.2017 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 03.11.2017 Бюл. № 31

Адрес для переписки:

121108, Москва, ул. Кастанаевская, 44, кв. 6, О.Б.
Минкову

(72) Автор(ы):

Менушенков Владимир Павлович (RU),
Минаева Надежда Александровна (RU),
Минков Антон Олегович (RU),
Минкова Ирина Олеговна (RU),
Савченко Александр Григорьевич (RU),
Свиридов Андрей Васильевич (RU),
Сухарев Артем Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ ВакЭТО" (ООО НПП
ВакЭТО) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2499848 C2, 20.03.2013. RU
2317342 C2, 20.02.2008. EP 0522234 A1,
13.01.1993. EP 0265547 A1, 04.05.1988. US
2783125 A, 26.02.1957. WO 02/090606 A1,
14.11.2002. FR 2555611 A1, 31.05.1985.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НЕОДИМА ИЗ ЕГО ОКСИДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения металлического неодима из его оксида. Способ включает смешивание оксида неодима с графитовым порошком с последующим прессованием полученной смеси в брикеты и нагревом полученных брикетов в вакуумной или вакуумно-водородной печи для восстановления оксида. Восстановление проводят в четыре этапа: На первом брикеты нагревают в вакууме 1-10 Па до температуры 1000°C. Нагрев на втором этапе ведут в атмосфере аргона до температуры 1750-1900°C с выдержкой при этой температуре в течение 120-180 мин; на третьем этапе нагрев

ведут при температуре 500...600°C в течение 120...420 мин в атмосфере, содержащей водород. На четвертом этапе нагрев ведут в вакууме 1-10 Па до температуры 900-1000°C с выдержкой при этой температуре в течение 60-180 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры. Проведение каждого последующего этапа осуществляют непосредственно после завершения предыдущего с соответствующим нагревом или охлаждением. Техническим результатом является получение неодима из оксида без загрязнений кислородом и углеродом. 1 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 5/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2016110515, 22.03.2016**

(24) Effective date for property rights:
22.03.2016

Registration date:
03.11.2017

Priority:

(22) Date of filing: **22.03.2016**

(43) Application published: **25.09.2017** Bull. № 27

(45) Date of publication: **03.11.2017** Bull. № 31

Mail address:

**121108, Moskva, ul. Kastanaevskaya, 44, kv. 6, O.B.
Minkovu**

(72) Inventor(s):

**Menushenkov Vladimir Pavlovich (RU),
Minaeva Nadezhda Aleksandrovna (RU),
Minkov Anton Olegovich (RU),
Minkova Irina Olegovna (RU),
Savchenko Aleksandr Grigorevich (RU),
Sviridov Andrej Vasilevich (RU),
Sukharev Artem Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE
PREDPRIYATIE VakETO" (OOO NPP
VakETO) (RU)**

(54) **METHOD FOR PREPARING METAL NEODYMIUM FROM ITS OXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method involves mixing neodymium oxide with graphite powder followed by pressing the produced mixture into briquettes and heating the produced briquettes in vacuum or vacuum-hydrogen furnace for reduction of oxide. The reduction is carried out in four stages: the first stage briquettes are heated in vacuum of 1-10 Pa to a temperature of 1000°C. At the second stage heating is performed under argon atmosphere to temperature 1750-1900°C with holding at this temperature for 120-180 min; at the third stage

heating is performed at 500...600°C for 120...420 min in hydrogen containing atmosphere. At the fourth stage heating is carried out in vacuum of 1-10 Pa to temperature from 900-1000°C with holding at this temperature for 60-180 min followed by cooling to room temperature. Each subsequent stage is carried out immediately after completion of the previous stage with appropriate heating or cooling.

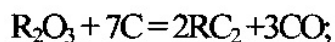
EFFECT: preparation of neodymium from oxide without contamination with oxygen and carbon.

1 tbl, 2 ex

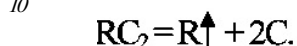
Изобретение относится к металлургии, в частности к получению металлического неодима из его оксида

Известен карботермический способ получения редкоземельных металлов (РЗМ), в частности, неодима (Михайличенко А.М., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. - 232 с., стр. 189), включающий следующие технологические операции:

- на первом этапе протекает реакция между оксидом РЗМ (R) и графитом:



- на втором этапе происходит диссоциация полученного карбида с испарением РЗМ:



Недостаток этого способа заключается в том, что диссоциация карбида неодима происходит крайне медленно. В справочнике (Термодинамика карбидов и нитридов. Справочное издание/ И.С. Куликов. - Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1988. - 320 с., с. 67, формула (5.105)) приведены формулы для расчета давления пара неодима при диссоциации карбида неодима и испарения неодима. Это позволяет рассчитать количество неодима, который испаряется после диссоциации карбида неодима и осаждается на охлаждаемый водой конденсатор, в зависимости от температуры (атомная единица массы принята равной $1,661 \cdot 10^{-24}$ г, 1 атмосфера принята равной 750 мм рт. ст.). Данные расчета сведены в таблицу.

Таблица – расчет количества неодима ($г/см^2 \cdot с$), которое испаряется после диссоциации карбида неодима в зависимости от температуры.

Температура, $^{\circ}C$	Количество неодима, $г/см^2 \cdot с$
1800	$1,1 \cdot 10^8$
1900	$3,5 \cdot 10^8$
2000	$1,0 \cdot 10^7$
2227	$7,6 \cdot 10^7$

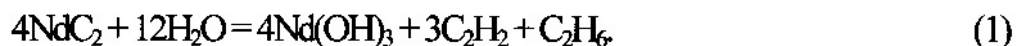
Таким образом, даже при нагреве на температуру $2227^{\circ}C$ (2500 К) из тигля диаметром 500 мм, например, при выдержке 3 часа количество неодима, которое может быть осаждено на конденсаторе, не превышает 16,1 г.

Наиболее близким к заявляемому способу является плазменно-углеродный способ получения редкоземельных металлов и устройство для его осуществления, описанный в патенте РФ №2499848, МПК C22B 59/00, C22B 5/10, дата публикации патента 27.11.2013 г. Этот способ включает в себя смешивание порошкообразных оксидов редкоземельных металлов с углеродсодержащим компонентом, нагрев шихты без доступа воздуха до температуры более $2000^{\circ}C$ с откачкой выделяющихся при восстановлении оксидов углерода и получением порошков чистых карбидов. Охлажденный карбид неодима извлекают из вакуумной термической установки, смешивают с порошками чистых тугоплавких металлов, например вольфрама, нагревают в вакууме до температуры не менее $1800^{\circ}C$ и, при протекании обменной реакции с образованием карбидов тугоплавких металлов и металлического РЗМ, осуществляют испарение РЗМ с его осаждением на охлаждаемом конденсаторе.

У указанного способа имеются следующие недостатки. Во-первых, в соответствии

с данными по диаграммам состояния неодима с тугоплавкими металлами: Nd - W, Nd - Mo и Nd - Ta (Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.: Т.3, Кн. 1/ Под общ ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 2001. - 872 с.; стр. 612, 417, 600 соответственно) присутствует взаимная растворимость (хотя и ограниченная) между тугоплавким металлом и неодимом. Следовательно, существует опасность загрязнения карбида тугоплавкого металла, который авторы рассматриваемого способа предполагают использовать в твердом сплаве, неодимом, а также неодима - тугоплавким металлом.

Во-вторых, извлекаемый карбид неодима при перемешивании по рассматриваемому способу может взаимодействовать с находящимися в воздухе парами воды, в результате такой химической реакции образуется гидроксид неодима:



В-третьих, при смешивании на воздухе карбидов РЗМ с порошками тугоплавких металлов существует вероятность образования оксикарбидов (Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Metallurgia, 1987. - 232 с., стр. 190).

Задача настоящего изобретения состоит в разработке способа получения металлического неодима из его оксида.

Поставленная задача решается тем, что для осуществления заявляемого технического решения смешивают порошок оксида неодима с графитовым порошком, прессуют полученную смесь в брикеты и нагревают полученные брикеты в вакуумной или вакуумно-водородной печи; восстановление при этом проводят в четыре этапа. На первом - брикеты нагревают в вакууме; на втором - в атмосфере инертного газа; на третьем - в атмосфере, содержащей водород; на четвертом - в вакууме с последующим охлаждением в той же среде. На первом этапе восстановления, которое ведут при нагреве до температуры 900...1000°C с выдержкой при этой температуре в течение 30...60 мин., происходит деструкция $\text{Nd}(\text{OH})_3$, имеющегося в оксиде неодима, с образованием Nd_2O_3 и паров воды, которые откачиваются вакуумным насосом. На втором этапе нагрев до температуры 1700...1900°C и выдержку при этой температуре в течение 120...360 мин проводят в атмосфере инертного газа (например, аргона) давлением 30...70 кПа. Это позволяет уменьшить потери Nd_2O_3 , связанные с сублимацией этого оксида, по сравнению с нагревом, проводимом в вакууме. Третий этап включает в себя проведение нагрева при температуре 500...600°C с последующей выдержкой в среде, содержащей водород. На этом этапе протекает реакция взаимодействия карбида неодима с водородом с образованием гидридов неодима и углеводородов. Четвертый этап - нагрев в вакууме 1...10 Па до температуры 900...1000°C. При этой температуре происходит дегидрирование гидридов неодима с откачкой выделяющегося водорода и образованием металлического неодима. После завершения дегидрирования охлаждение до комнатной температуры ведут в вакууме 1...10 Па.

Выбранные диапазоны параметров настоящего изобретения обусловлены следующими соображениями.

Взаимодействие оксида неодима с порошком графита является твердофазной реакцией, для протекания которой необходимо обеспечить достаточную площадь межфазной границы. Усилие в 20...25 МПа позволяет получить брикет, сохраняющий заданную форму, а также обеспечивает возможность протекания реакции:



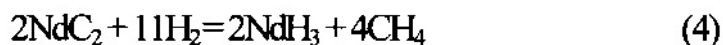
Брикеты загружают в графитовый тигель. Из брикетов в тигле формируется загрузка

печи.

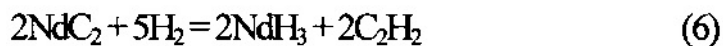
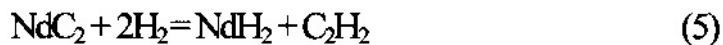
На этапе 1 нагрев в вакууме до температуры 900...1000°C приводит к разложению имеющегося в оксиде неодима гидроксида (с учетом невысокой теплопроводности загрузки процесс ведут до снижения величины остаточного давления до постоянной величины). Снижение температуры неоправданно увеличивает время изотермической выдержки. Повышение температуры приводит к интенсификации взаимодействия графита с парами вода и удалению углерода в виде газообразных оксидов из реакционной зоны.

Проведение нагрева на втором этапе для осуществления реакции (2) проводят в атмосфере инертного газа (например, аргона) для уменьшения (или исключения) потерь оксида неодима, вызванных его сублимацией. Достаточной величиной остаточного давления являются значения 30...70 кПа. Наличие спрессованных брикетов (а не смеси порошков) позволяет снизить температуру протекания реакции (2) до 1700...1900°C (по данным прототипа - патент РФ №2499848, МПК C22B 59/00, C22B 5/10 температура протекания этой реакции не менее 2000°C.) В зависимости от массы загрузки и ее расположения в графитовом тигле время протекания реакции составляет 180...360 мин.

Получаемый в результате реакции (2) карбид неодима при взаимодействии с водородом (водород - на проток или разовым напуском в печь) на третьем этапе "переходит" в гидриды неодима с образованием углеводородов. Например, при образовании метана реакции выглядят следующим образом:



При образовании ацетилена:



Реакции (3)-(6) - экзотермические. Поскольку углеводороды при температуре 700...800°C, как это следует из термодинамических расчетов, распадаются с образованием углерода и водорода, то на этапе 3 температура должна составлять 500...600°C.

После завершения образования гидридов неодима на четвертом этапе проводят операцию дегидрирования с откачкой выделяющегося водорода. С учетом температуры плавления неодима, равной ориентировочно 1020°C, в зависимости от возможности регулятора подачи мощности в печь и ее конструктивных особенностей, температура проведения дегидрирования составит 900...1000°C.

Пример 1

После проведения очистки в вакууме графитовый порошок (20,435 г) и порошок оксида неодима(90,950 г) состава (массовая доля, %): Nd-77%, Pr-0,2%, Ва-0,1%, Cd-0,1%, Сl - 0,1% смешивали в смесителе турбулентном С 2.0 с частотой вращения 40 об/мин. в течение 60 мин. Полученную смесь прессовали на лабораторном гидравлическом прессе "400 кН"; давление прессования 20 МПа. Полученные брикеты помещали в графитовый тигель, предварительно отожженный в вакууме. Проводили взвешивание тигля, тигля с брикетами и тигля с брикетами, помещенными в специализированный контейнер, на лабораторных электронных весах АН-620 СЕ.

После взвешивания тигель устанавливали в рабочее пространство вакуумной электропечи; откачивали до достижения величины остаточного давления 1...10 Па и

включали нагрев до температуры 1000°C. Осуществляли выдержку при этой температуре в течение 30 мин. Выключали нагрев. После охлаждения до комнатной температуры напускали в печь аргон, перегружали тигель в специализированный контейнер и проводили взвешивание контейнера с тиглем, внутри которого были помещены брикеты.

5 Потеря массы брикетов составила 7,3%.

Повторно загрузили эти же брикеты в вакуумную печь. Откачали до давления 1...10 Па, напустили аргон до давления 30 кПа, включили нагрев. Довели температуру до 1750°C, выдержка при этой температуре составила 120 мин. Выключили нагрев, охладили печь до комнатной температуры, напустили в рабочий объем печи аргон до

10 атмосферного давления, извлекли брикеты, один из которых поместили их в специализированный контейнер (в контейнере - аргон).

С помощью рентгеновского дифрактометра (здесь и далее рентгеновские исследования проведены на дифрактометре ДРОН-4 в S_{α} - излучении) определяли фазовый состав (метод порошка). Идентифицирована фаза NdC_2 .

15 Оставшиеся брикеты загрузили в вакуумную печь, откачали до остаточного давления 1...10 Па, провели напуск водорода и нагрели до температуры 550°C. Осуществили выдержку при этой температуре в течение 120 мин (время выдержки определяется, в частности, расходом водорода). Выключили нагрев, заменили водородную атмосферу в печи на атмосферу аргона давлением 101 кПа, после охлаждения печи до комнатной

20 температуры извлекли брикеты, поместив один из них в специализированный контейнер (в контейнере - аргон).

С помощью рентгеновского дифрактометра определяли фазовый состав (метод порошка). Идентифицированы фазы NdH_2 и NdH_3 .

25 Оставшиеся брикеты загрузили в вакуумную печь, откачали до остаточного давления 1...10 Па, включили нагрев до температуры 900°C, выдержка при этой температуре составила 90 мин.

Выключили нагрев, охладили печь до комнатной температуры, напустили в рабочий объем печи аргон до атмосферного давления, извлекли брикеты. Один из брикетов

30 поместили в специализированный контейнер (в контейнере - атмосфера аргона).

С помощью рентгеновского дифрактометра определяли фазовый состав (метод порошка). Идентифицирована фаза Nd.

Пример 2

35 После проведения очистки в вакууме графитовый порошок (159,393 г) и порошок оксида неодима (709,511 г) того же состава, что и в Примере 1, смешивали в смесителе турбулентном С 2.0 с частотой вращения 40 об/мин в течение 60 мин.

Полученную порошковую смесь прессовали в брикеты на лабораторном гидравлическом прессе "400 kN"; давление прессования 25 МПа.

40 Брикеты загружали в графитовые тигли, предварительно отожженные при температуре 1900°C в вакууме 1...10 Па в течение 60 мин., и помещали в вакуумную печь. После откачки печи до давления 1...10 Па включали нагрев до температуры 1000°C. Осуществляли выдержку при этой температуре в течение 60 мин. Прекращали откачку и напускали в печь аргон до давления 70 кПа. Поднимали температуру до 1850°C, осуществляли выдержку при этой температуре в течение 180 мин. Охлаждали

45 печь до температуры 600°C, производили замену атмосферы в рабочем пространстве печи с атмосферы аргона на водородную атмосферу (давление водорода 101 кПа). Осуществляли выдержку в этих условиях в течение 300 мин. После завершения выдержки проводили эвакуацию водорода и вакуумную откачку печи до давления 1...10 Па с

одновременным повышением температуры до 1000°C. По достижении этой температуры проводили выдержку в течение 180 мин. Охлаждали печь до комнатной температуры, не прерывая откачки. Выключали откачку, напускали в печь аргон до атмосферного давления, извлекали тигли с брикетами.

5 Содержимое одного из тиглей (один брикет) помещали в специализированный контейнер с аргоном. С помощью рентгеновского дифрактометра определяли фазовый состав. Идентифицирована фаза Nd.

(57) Формула изобретения

10 Способ получения металлического неодима из его оксида, включающий смешивание оксида неодима с графитовым порошком, прессование полученной смеси в брикеты и нагрев полученных брикетов, отличающийся тем, что получение неодима проводят в вакуумной или вакуумно-водородной печи в четыре этапа, на первом из которых
15 брикеты нагревают в вакууме, на втором - в атмосфере инертного газа, на третьем - в атмосфере, содержащей водород, а на четвертом - в вакууме, при этом нагрев на первом этапе ведут в вакууме 1-10 Па до температуры 1000°C, нагрев на втором этапе ведут в атмосфере аргона до температуры 1750-1900°C с выдержкой при этой температуре в течение 120-180 мин, на третьем этапе нагрев ведут при температуре 500-600°C в течение 120-420 мин в атмосфере, содержащей водород, а на четвертом этапе нагрев ведут в
20 вакууме 1-10 Па до температуры 900-1000°C с выдержкой при этой температуре в течение 60-180 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры, причем проведение каждого последующего этапа осуществляют непосредственно после завершения предыдущего с соответствующим нагревом или охлаждением.

25

30

35

40

45