

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C22C 28/00

(45) 공고일자 1992년08월 10일
(11) 공고번호 92-006603

(21) 출원번호	특1984-0003886	(65) 공개번호	특1985-0001297
(22) 출원일자	1984년07월05일	(43) 공개일자	1985년03월 18일
(30) 우선권주장	8311139 1983년07월05일 프랑스(FR) 8314392 1983년09월09일 프랑스(FR)		
(71) 출원인	롱-벨랑 스페셜리떼 시미끄 작꼬 세비나 프랑스공화국 꾸르보이에 92400 애브뉴드 알사스 18		
(72) 발명자	프랑소와 세웅 프랑스공화국 몽뜨레일 93100 애브뉴드 뵈레지당 윌송 170 베르나드 보우도뜨 프랑스공화국 빠리 75012 볼레바드 디데롯뜨 146		
(74) 대리인	이준구, 백락신		

심사관 : 홍성철 (책자공보 제2892호)

(54) 네오디뮴의 합금 및 이의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

네오디뮴의 합금 및 이의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 네오디뮴의 합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

란탄, 세륨, 프라세오디뮴 및 네오디뮴을 포함하는 명칭인 세륨희토류(ceric rare earth)금속중에서, 네오디뮴은 그 염의 전해에 의하여 공업적으로 제조할 수 없는 유일한 금속이다. 실제로, 문헌에는 오직 수율 6~20%의 순수 네오디뮴을 염화네오디뮴 및 염화 칼륨의 용융욕 전해에 의해 수득할 수 있다고 기술되어있다[T.Kurita Denki Kagaku, 1967, 35(7) p.4~501].

결과적으로, 금속 네오디뮴으로부터 네오디뮴 합금들 수득하는 공업적으로 적당한 방법이 없었다.

따라서, 본 발명의 주요목적은 공업용으로 매우 적절한 신규 제조방법에 의해 신규 네오디뮴 합금을 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 네오디뮴과 철을 모두 함유하는 신규 네오디뮴 합금을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 특징은 네오디뮴, 철 및 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 희토류 금속을 함유하는 네오디뮴 합금이다.

그러므로, 상기 목적 합금을 구성하는 RE금속은 사마륨, 유로퓸 및 이 테르븀을 제외한 이트륨 및 란탄제철원소로 구성된 군에 속하는 어느 금속이다.

특히 본 발명에서, "RE금속"이란 명칭은 상기로 구성된 군에서 선택된 희토류 금속 또는 희토류 금속의 혼합물을 나타낸다.

본 발명은 또한, 철 존재하에서 네오디뮴 할로겐화물 및 경우에 따라서는 RE금속의 할로겐화물을 환원제금속을 사용하여 환원시켜 상기 목적 합금을 제조하는 방법을 제공한다.

네오디뮴 할로겐화물로는 네오디뮴 불화물 또는 염화물, 또는 이들 혼합물이 본 발명의 제조방법에서 사용되며, 바람직한 것은 네오디뮴 불화물을 사용하는 것이다.

사용할 할로겐화물은 고순도인 것, 즉 산화물 및 옥시할로겐화물이 잔존해 있지 않고 건조한 것이 바람직하다. 함유량은 5%미만, 바람직하게는 2% 미만이어야 한다.

네오디뮴 불화물은 흡습성이 낮아 무수상태로 입수할 수 있다.

이에 비해서 네오디뮴 염화물은 네오디뮴 염화물 1몰당 6 내지 7몰의 물을 함유하는 수화물의 형태로 존재한다. 이것은 전형적으로 염산과 네오디뮴 세스퀴산화물과의 반응에 의해 제조된다.

특히, 이 염화물을 사용하는데는 100℃ 내지 500℃, 바람직하기로는 200℃ 내지 250℃의 온도에서 건조하는 공정이 필요하다. 이 건조 조작을 공기중에서 또는 1mmHg(=133.322Pa) 내지 100mmHg(=13332.2Pa)의 감압하에서 수행할 수 있다. 이 처리는 또한 네오디움 불화물에도 적용된다.

건조시간은 2 내지 24시간이다.

네오디움 할로겐화물을 건조하는데 언급된 상기 조건들이 절대적이진 않지만 바람직하다.

네오디움 할로겐화물의 입자크기는 다양할 수 있다. 40~150 μ m의 입자 크기를 갖는 분말형이 상업적으로 입수가능하다. 입자 크기는 환원속도에 영향을 주므로 네오디움 할로겐화물의 입자크기가 100 μ m미만이 되도록 분쇄공정을 행하여 분말을 미세하게 하는 것이 바람직하다.

RE금속의 할로겐화물로는 RE금속의 불화물, RE금속의 염화물 또는 이들 혼합물을 선택한다.

바람직하기로는 RE금속의 불화물을 사용한다. RE금속의 할로겐화물을 사용하는데 요구되는 성질과 조건은 네오디움 할로겐화물의 경우와 동일하다.

상기를 고려해서, 다른 RE금속의 할로겐화물의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

본 발명의 제조방법에서 사용되는 환원제 금속은 알칼리금속, 알칼리 토금속 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 알칼리금속으로는 예를들면 나트륨, 리튬 또는 칼륨을 들 수 있으며, 알칼리 토금속으로는 칼슘 또는 마그네슘을 들 수 있다.

바람직한 것은 칼슘 또는 마그네슘이며, 더욱 바람직하기로는 칼슘이다. 환원제 금속은 시판되는 형상, 즉괴상 또는 과립 또는 입자상 중 하나로 사용된다.

네오디움과 합금을 형성하는 철에 대하여는 합금이 저온에서 용해될 수 있도록 하므로 제조방법을 공업적으로 관심있게 한다.

철은 시판되는 형상, 즉 분말상 또는 인편상(비늘 조각 모양)과 같은 형으로 사용된다.

본 발명의 방법 중 바람직한 것은 다른 매개변수에 따라 염화칼슘 또는 불화칼슘을 반응매체에 가하여 반응동안에 생긴 슬래크의 용점 및 밀도를 낮추어 형성된 네오디움-철 합금을 더 쉽게 분리함을 특징으로 한다.

네오디움원이 네오디움 불화물 또는 네오디움 염화물일때 $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ 슬래크를 수득하기 위하여, 각각 염화칼슘 또는 불화칼슘을 가할 수 있다. 네오디움 할로겐화물이 불화물과 염화물의 혼합물이라면, 불화칼슘 및 염화칼슘의 혼합물을 가하여 하기 조성의 $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ 혼합물을 수득할 수 있다.

RE금속의 할로겐화물이 존재하는 경우에 있어서, 불화 네오디움과 RE금속의 불화물을 사용하면 염화칼슘을 가해야 하고, 염화네오디움 및 RE금속의 염화물을 사용하면 불화칼슘을 가해야 한다. 네오디움 할로겐화물 또는 RE금속의 할로겐화물이 불화물 및 염화물의 혼합물이고, 네오디움 및 RE금속의 할로겐화물의 성질이 전혀 다르다면, $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ 혼합물을 가하여 목적조성물들 수득할 필요가 있다.

본 발명에 따르면, 시판되는 칼슘 할로겐화물 : 무수불화칼슘 및 염화칼슘, 탈수염화칼슘을 사용할 수 있는데, 1mmHg(=133.322Pa)~100mmHg(=13332.2Pa)의 감압하 300~400℃에서 건조시켜야만 한다.

본 발명에 따른 제조방법은 네오디움 할로겐화물, 경우에 따라서 RE금속의 할로겐화물, 환원제금속, 철 및 경우에 따라서는 칼슘 할로겐화물을 하기 비율로 함께 혼합함을 특징으로 한다.

사용되는 RE금속 할로겐화물의 양은 목적 합금 조성의 함수로 계산된다. 바람직하게는 RE금속이 네오디움 및 RE금속 혼합물의 5중량%이하, 더 바람직하게는 10중량%이하를 차지하는 양이다. 환원제 금속의 양은 넓은 범위에서 다양할 수 있다. 그러나, 네오디움 할로겐화물 및 경우에 따라서는 RE금속 할로겐화물을 환원시키는데 충분한 양을 사용하는 것이 바람직하지만, 최종 합금 중에 많은 양이 잔류하는 것을 바라지 않는다면 그다지 많은 필요는 없다. 환원제 금속의 양은 적어도 화학양론적 양, 가능하다면 그보다 약간 과잉, 예를들면 화학양론적 양의 20% 과잉이다.

철의 양은 목적하는 최종 합금의 목적 조성에 의해 조절된다. 반응온도에서 용융되는 네오디움 및 철의 합금이 수득되도록 한다. 그 양은 철이 최종 합금 생성물의 5~30중량%를 차지하도록 계산한다.

가하는 칼슘 할로겐화물의 양은 30~70중량% 및 바람직하게는 60~70중량%의 염화칼슘을 함유하는 슬래크를 수득하도록 조정한다.

다른 네오디움, RE금속 및 칼슘 할로겐화물 및 상기 금속은 목적하는 중량 조성을 갖는 "장입물"을 구성한다. 상기 장입물의 성분을 임의의 순으로 서로 반응시키는데, 모든 성분을 동시에 혼합하든지 한편으로 네오디움 및 칼슘 할로겐화물, 경우에 따라서는 RE금속 할로겐화물 및 다른 한편으로는 환원제 금속 및 철에 대한 예비 혼합물을 제조한다.

반응은 800~1100℃의 온도에서 수행한다. 이 온도의 상한선은 절대적이지 않으며 1400° 정도로 높아도 가능하다. 바람직 하게는 900~1100° 범위의 온도를 사용한다.

반응은 대기압하, 단 불활성 기체 분위기내에서 수행한다. 그러므로, 압력을 임계적 의의는 없지만, 예를들면 1mmHg(=133.322Pa)~100mmHg(=13332.2Pa)로 낮춘후, 불활성 기체, 특히 아르곤을 주입시켜 공기를 배제시킨다. 약간의 기체는 탈수시키고, 통상적인 방법, 예를들면, 분자체에 거름으로써 탈산소처리시키는 것이 바람직하다.

불활성 분위기는 환원을 통해 유지한다.

반응시간은 장치의 용량 및 온도상승능에 좌우된다. 일반적으로, 일단 목적 온도에 도달하면 약

30분~3시간 정도 유지한다.

가열동안에, 반응 매체내에 두상이 형성되는데, 즉 네오디뮴-철 합금을 함유하는 금속상, 그 위에 합금보다 비중이 적은 $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ 를 함유하는 슬랙이 떠 있다. 상기 시간이 끝나면 가열을 중지한다.

합금은 주형주입에 의해 슬랙으로부터 즉시 분리하거나, 불활성 기체 분위기하에서 합금이 고체화되는 온도(실온 $15^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$)로 냉각하여 획득할 수 있다.

합금내 네오디뮴의 수율을 할로겐화물에 함유된 네오디뮴을 고려해 볼때 80~96%임을 발견하였다.

또한 금속상이 또 다른 RE금속을 함유하는 경우, RE금속내 수율(네오디뮴+RE금속)은 사용되는 할로겐화물에 함유된 RE금속을 고려해 볼때 75~95%이다.

본 발명의 제조방법은 야금학 분야에서 널리 사용되는 통상적인 형태의 장치내에서 수행할 수 있다.

반응은 불화수소산 및 염산 증기에 저항성이 있는 물질로 만들어진 반응기에 담긴 도가니 내에서 수행한다.

그것은 예를들면 25% 크롬 및 20% 니켈을 함유하는 강제, 니켈, 크롬(20%), 철(5%) 및 몰리브덴(8~10%)을 함유하는 합금인 인코넬(Inconel)인 것이 바람직하다.

반응기에는 온도 조절장치(예. 열전대) 및 불활성 기체 입구 및 출구를 장치한다. 냉각액이 순환하는 이중외투는 상부맨끝에 설치한다.

반응기는 유도전기로 또는 전기 저항으로 가열되는 노에 넣는다.

온도조절장치가 함침된 도가니를 반응기 바닥에 놓는다. 그것은 네오디뮴 할로겐화물에 저항성인 물질로 제조하거나, 그것에 저항성인 라이닝을 피복시켜야만 한다. 바람직하게는 탄탈륨 도가니를 사용한다.

일단 반응이 완결되면, 용융합금을 예를들면 캐스팅에 의해 주괴로 냉각시킬 수 있다.

본 발명에 따라서 수득된 합금은 하기 중량 조성을 갖는다:

(i) 70~95%네오디뮴 ; 및

(ii) 5~30%철.

3중량% 이하의 환원제 금속이 소량 존재하는 것으로 관찰된다. 본 발명에 따라서, 하기 중량 조성을 갖는 합금을 또한 수득할 수 있다.

(i) 70~95%의 네오디뮴과 RE금속의 혼합물 ; 및

(ii) 5~30% 철.

네오디뮴 및 RE금속의 혼합물에서, RE금속의 비율은 네오디뮴 및 RE금속 혼합물 중 50중량%이하이고 바람직하게는 10%이하일 수 있다. 3중량% 이하의 환원제 금속이 소량 존재하는 것으로 다시 관찰된다. 수득된 합금의 바람직한 조성으로는 하기와 같이 예를 들 수 있다:

(1) 네오디뮴-철합금:

(i) 83~91% 네오디뮴:

(ii) 9~16% 철 ; 및

(iii) 1% 이하의 칼슘;

(2) 네오디뮴-철-RE금속 합금:

(i) 83~91%의 네오디뮴과 RE금속의 혼합물;

(ii) 9~16% 철 ; 및

(iii) 3% 이하의 칼슘.

본 발명에 따라 수득된 합금은 네오디뮴 함량이 매우 높은데, 95%까지 함유한다. 그것을 특히 영구 자석의 제조에 있어서 모재 합금으로 사용할 수 있다.

본 발명을 더 실제적으로 구현시켜 주는 특정 실시예를 열거하기 전에, 하기 제조방법에 의한 합금의 다른 성분을 결정하는데 사용하는 방법을 간단히 요약하겠다.

(A) 네오디뮴 및 경우에 따라 다른 RE금속을 하기 기술된 화학적 방법 및 별도로 X-선 형광법으로 함께 결정한다:

화학적 결정방법은:

(i) 합금 시료를 산성매체에 용해시키고;

(ii) 수득된 용액을 비등시키고;

(iii) 환원제 금속, 질 및 RE원소를 수산화물 형태로 pH 9에서 암모니아 처리에 의해 침전시킨 후, 수득된 침전물을 여과 및 세척하고;

(iv) RE원소의 수산화물의 침전물을 산성매체에 다시 용해시키고;

(v) 암모늄 옥살레이트를, 수득된 용액을 끓이면서 가하여 희토류 원소의 옥살레이트를 수득하고:

(vi) 희토류 원소의 옥살레이트를 900℃에서 1시간 동안 소성시켜 산화물로 전환시키고 ;

(vii) 합금내 함유된 희토류 원소의 양을 개선하기 위해 수득된 산화물의 양을 쟀다;

(B) 다른 금속, 환원제 금속 및 철을 원자 흡수(atomic absorptian)로 적정한다.

본 발명 및 그의 잇점을 더 설명하기 위하여, 하기 특정 실시예를 언급하는데, 오직 설명이 목적이 지 한정하려는 의도는 아니다. 하기 실시예에서, 하나는 네오디뮴-철 합금의 제조방법을 설명하고 (실시예 1), 나머지 둘은 네오디뮴-프라세오디뮴-철 합금의 제조방법을 설명한다(실시예 2 및 3).

[실시예 1]

철을 12% 함유하는 네오디뮴-철 합금의 제조

우선 382.2g의 염화칼슘을 조쇄하고, 1mmHg(=133.322Pa)의 감압하, 350~400℃의 온도에서 건조시킨다. 그런후 건조상태의 382.2g의 염화칼슘과 60μm의 평균입자 직경을 갖는 281.4g의 불화네오디뮴 과를 함유하는 예비혼합물을 제조한다. 상기 혼합물을 225℃, 1mmHg(=133.322Pa)의 감압하, 진공로 에서 24시간동안 건조시킨다. 그런후, 이 장입물을 바로 사용한다.

불화네오디뮴을 아르곤 입구 및 출구가 장치되고 반응기 바닥에 배치된 인코넬 소재의 약 1ℓ용량의 탈탈룸 도가니내에서 열소성 환원시키고, 열전쌍을 도가니에 담겨진 반응매체에 함침시키는데, 도가 니의 상층끝은 냉각수(약 10℃)가 순환하는 이중 외투 구조이다,

장입물의 성분 비율은 하기 제시된 것과 같다:

(i) 철을 12% 함유하는 합금을 수득한다;

(ii) 필요한 화학양론적 중량을 고려할때 20% 과잉량의 칼슘이 존재한다 ; 및

(iii) 염화칼슘을 70% 함유하는 슬랙이 생성된다.

그런후, 도가니 바닥에 칩형태의 철 27.5g, 과립 형태의 칼슘 101g 및 염화칼슘 382.2g과 불화네오 디뮴 281.4g과를 함유하는 상기 장입물을 순서대로 도입한다.

일단 도가니를 반응기에 넣고, 달은 후 압력을 약 100mmHg(=13332.2Pa)로 낮춘 후 반응동안에 공기 를 제거하고 아르곤을 유입시킨다.

동시에, 온도를 1100℃가 될때까지 올리고, 이 온도를 30분 동안 유지한다.

562g의 슬랙들 수집하고, 188g의 네오디뮴-철 합금을 주철 주괴 주형에 주입함으로써 회수한다. 합 금내 네오디뮴의 수율을 불화 네오디뮴에 함유된 네오디뮴에 대해 표현하면 81%이다.

수득된 합금의 분석은 하기와 같다:

(i) 87.4%의 네오디뮴;

(ii) 12%의 철 ; 및

(iii) 0.6% 칼슘.

[실시예 2]

철을 13% 함유하는 네오디뮴-프라세오디뮴-철 합금의 제조

우선, 530.8g의 염화칼슘을 조쇄하고, 1mmHg(=133.322Pa)의 감압하, 350~400℃의 온도에서 3시간동 안 건조시킨다.

그런후, 96.4%의 불화 네오디뮴 및 3.6%의 불화프라세오디뮴을 함유하고 평균입자 직경이 60μm인 혼합물 및 건조상태의 530.8g의 염화 칼슘을 함유하는 예비 혼합물을 제조한다. 혼합물을 225℃, 1 mmHg(=133.322Pa)의 감압하, 진공로에서 24시간 동안 건조시킨다. 그런후, 상기 장입물을 바로 사용 한다.

불화 네오디뮴 및 불화 프라세오디뮴을 아르곤 입구 및 출구가 장치되고, 반응기 바닥에 배치된 인 코넬소재의 약 1ℓ용량의 탈탈룸 도가니내에서 열소성 환원시키고, 온도기 튜브내 열전쌍을 도가니 에 담겨진 반응매체에 함침시키는데, 도가니의 상층끝은 빙각수(약 10℃)가 순환하는 이중 외투구조 이다.

장입물의 성분 비율은 하기 제시된 것과 같다.

(i) 현을 13% 함유하는 합금들 수득한다;

(ii) 필요한 화학양론적 중량을 고려할때 20% 과잉의 칼슘이 존재한다; 및

(iii) 염화칼슘 70%를 함유하는 슬랙이 생성된다.

그런후, 칩형태의 철 38.2g, 과립형태의 칼슘 140.3g 및 염화칼슘 530.0g 및 불화 네오디뮴 및 불화 프라세오디뮴의 혼합물 390.8g을 함유하는 칩전 장입물을 순서대로 도가니 바닥에 도입한다.

일단 도가니를 반응기에 넣고, 달은 후, 압력을 약 100mmHg(=13332.2Pa)로 낮추어 반응동안에 공기 를 제거하고 아르곤을 유입시킨다,

동시에, 온도를 1100℃가 될때까지 높이고, 이 온도를 30분 동안 일정하게 유지한다.

717.2g의 슬랙을 수집하고, 296g의 네오디움-프라세오디움-철 합금을 주철주괴 주형에 주입함으로써 회수한다. 합금내 희토류 금속의 수율을 불화 네오디움 및 불화 프라세오디움내 함유된 희토류 금속에 대해 표현하면 90%이다.

수득된 합금의 분석은 하기와 같다:

- (i) 96.4%의 네오디움 및 3.6%의 프라세오디움을 함유하는 86%의 혼합물 ;
- (ii) 13%의 철 ; 및
- (iii) 1%의 칼슘.

[실시예 3]

철을 13% 함유하는 네오디움-프라세오디움-철 합금의 제조

불화네오디움 및 불화 프라세오디움의 혼합물 대신에, 58% 염화네오디움 및 42% 염화 프라세오디움을 함유하는 혼합물을 사용한다는 점을 제외하고 실시예 2를 반복한다. 이 경우에, 염화 네오디움 및 염화 프라세오디움을 220°C, 1mmHg(=133.322Pa)의 감압하, 진공로에서 3시간 동안 건조시킨다. 동일한 수행 방식으로 사용된 장입물은 하기와 같다:

- (i) 39.3g의 철 ;
- (ii) 144g의 칼슘 ;
- (iii) 142.7g의 불화칼슘 ; 및
- (iv) 498.6g의 염화 네오디움과 염화 프라세오디움의 혼합물.

반응이 완결되면, 519g의 슬랙 및 275g의 네오디움-프라세오디움-철 합금을 수득하는데, 희토류 금속의 수율은 81%이다.

합금은

- (i) 네오디움 58% 및 프라세오디움 42%를 함유하는 혼합물 84% ;
- (ii) 철 13% ; 및
- (iii) 칼슘 3%.

본 발명은 각종 바람직한 구현예에 의해 기술되었지만, 당 분야에 통상적인 기술을 가진 사람에 의해 그 본질을 벗어나지 않고 여러가지로 변형, 치환, 생략 및 변화될 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위를 단지 하기 청구범위로 국한하려는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

70 내지 95중량%의 네오디움, 5 내지 30중량% 철 및 3중량%이하의 환원제 금속을 함유하는 것을 특징으로 하는 자성재료용 네오디움의 합금.

청구항 2

70 내지 95중량%의 네오디움, 5 내지 30중량% 질 및 3중량%이하의 환원제 금속 및 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디움, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 희토류 금속을 함유하는 네오디움의 합금.

청구항 3

제2항에 있어서, 희토류 금속이 프라세오디움인 네오디움의 합금.

청구항 4

제1항에 있어서, 83 내지 91%의 네오디움, 9 내지 16%의 철 및 1% 이하의 칼슘을 함유하는 네오디움의 합금.

청구항 5

제2항에 있어서, 네오디움과 희토류 금속과의 혼합물 70 내지 95%, 5 내지 30%의 철 및 3% 이하의 환원제 금속을 함유하는 네오디움의 합금.

청구항 6

제5항에 있어서, 네오디움과 희토류 금속과의 혼합물 83 내지 91%, 9 내지 16%의 철 및 3% 이하의 칼슘을 함유하는 네오디움의 합금.

청구항 7

제2,5 및 6항중 어느 한 항에 있어서, 희토류 금속의 분율이 네오디움과 희토류 금속으로 구성된 혼합물의 50중량%이하인 네오디움의 합금.

청구항 8

제7항에 있어서, 희토류 금속의 분율이 네오디뮴과 희토류 금속으로 구성된 혼합물의 10중량%이하인 네오디뮴인 합금.

청구항 9

네오디뮴의 할로겐화물을 철 존재하에 환원제 금속을 사용하여 환원시킴으로써, 70 내지 95중량%의 네오디뮴, 5 내지 30중량%의 철 및 3중량%이하의 환원제 금속을 함유하는 자성 재료용 네오디뮴 합금을 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 네오디뮴의 할로겐화물이 불화 네오디뮴, 염화 네오디뮴 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 네오디뮴의 할로겐화물을 100~500℃에서 공기에 의하여 또는 1mmHg(=133.322Pa)~100mmHg(=13332.2Pa)의 감압하에서 건조시키는 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 환원제 금속이 나트륨, 리튬, 칼륨과 같은 알칼리금속 또는 칼슘 또는 마그네슘과 같은 알칼리 토금속인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 환원제 금속이 칼슘인 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 희토류 금속의 할로겐화물을 가하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 희토류 금속의 할로겐화물을 100~500℃에서 공기에 의하여 또는 1mmHg(=133.322Pa)~100mmHg(=13332.2Pa)의 감압하에서 건조시키는 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 네오디뮴의 할로겐화물이 불화네오디뮴, 염화네오디뮴 또는 이들 혼합물일때 그것에 대응해서 반응매체에 염화칼슘, 불화칼슘 또는 이들 혼합물을 가하는 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 불화 네오디뮴과 희토류 금속의 불화물을 사용할때에는 염화칼슘을 ; 염화네오디뮴과 희토류 금속의 염화물을 사용할때에는 불화칼슘을 ; 네오디뮴 할로겐화물과 희토류 금속의 할로겐화물이 불화물과 염화물의 혼합물일때 또는 네오디뮴 할로겐화물과 희토류 금속의 할로겐화물이 다른 종류일때에는 불화칼슘과 염화칼슘의 혼합물을 반응매체에 가하는 방법.

청구항 18

제16항 또는 17항에 있어서, 칼슘의 할로겐화물을 300~400℃에서 1mmHg(=133.322Pa)~100mmHg(=13332.2Pa)의 감압하에서 건조하는 방법.

청구항 19

제14항에 있어서, 희토류 금속의 할로겐화물의 양은 상기 희토류 금속의 분율이 네오디뮴과 희토류 금속으로 구성된 혼합물의 50중량%이하인 합금들 수득할 수 있는 양인 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 희토류 금속의 할로겐화물의 양은 상기 희토류 금속의 분율이 네오디뮴과 희토류 금속으로 구성된 혼합물의 10중량%이하인 합금을 수득할 수 있는 양인 방법.

청구항 21

제9항에 있어서, 환원제 금속의 양이 화학양론적 양과 같거나 화학양론적 양보다 20% 이하의 과잉량인 방법.

청구항 22

제16 또는 17항에 있어서, 칼슘의 할로겐화물의 첨가량이 30 내지 70%의 염화칼슘을 함유하는 슬락을 수득할 수 있는 양인 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 칼슘의 할로겐화물의 첨가량이 60 내지 70%의 염화칼슘을 함유하는 슬락을 수득할 수 있는 양인 방법.

청구항 24

제9항에 있어서, 반응을 대기압하, 800~1100℃의 불활성 분위기 내에서 행하는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 반응을 900℃ 내지 1100℃에서 행하는 방법.

청구항 26

제24항에 있어서, 공기가 배제된 건조 아르곤 가스로 소기함으로써 불활성 기체의 분위기를 실현하는 방법.

청구항 27

제24항 또는 25항에 있어서, 상기 온도에서 30분 내지 3시간 동안 유지하는 방법.

청구항 28

제9항에 있어서, 반응 종료시에 가열된 주형에 유입하거나 불활성 기체의 분위기하에서 냉각한 후 주형에서 꺼냄으로써 수득된 합금을 슬랙으로부터 분리하는 방법.