

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 87890193.3

⑤① Int. Cl. 4: **C 22 B 59/00**
C 22 B 5/04, C 22 C 1/02

⑱ Anmeldetag: 18.08.87

③① Priorität: 19.08.86 AT 2226/86

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.88 Patentblatt 88/17

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder: **Treibacher Chemische Werke**
Aktiengesellschaft
Postfach 31
A-9330 Treibach (AT)

⑦② Erfinder: **Zeiringer, Hans**
Passering, Neubau
A-9321 Kappel/Krappfeld (AT)

⑦④ Vertreter: **Kliment, Peter, Dipl.-Ing. Mag.-jur.**
Singerstrasse 8
A-1010 Wien (AT)

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von seltenen Erd-Metallen und seltenen erdhaltigen Legierungen.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von SE-Metallen und SE-haltigen Legierungen mit dem Ziel, die bekannten Vorteile metallothermischer Reduktionsverfahren zu nützen und gleichzeitig entscheidende Verbesserungen im verfahrens-technischen Ablauf der Reduktion zu bringen. Außerdem soll erfindungsgemäß erreicht werden, daß sowohl die reinen SE-Metalle als auch deren verschiedene Legierungen, insbesondere die Nd-Fe-B-Legierung nach ein- und demselben Verfahren herstellbar sind.

Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Reduktion der SE-Halogenide und/oder SE-Oxide einzeln oder als Gemisch, gegebenenfalls mit Legierungszusätzen aus der Gruppe der Eisenmetalle und anderer Legierungszusätze sowie gegebenenfalls mit Zusätzen von Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalzen mittels eines oder mehrerer Erdalkalimetalle, bevorzugt aber Calciummetall, unter einer gegen SE-Metalle, SE-Verbindungen und Erdalkalimetalle inerten Atmosphäre in einem elektrischen Lichtbogenofen im zweiphasigen Ofenbetrieb erfolgt, wobei in diesem zur Erreichung einer möglichst raschen und vollständigen Reduktion auf Grund des entsprechend gewählten Strom-Spannungsverhältnisses eine starke Rührwirkung in der Schmelze durch elektromagnetische Kräfte erzeugt wird.

EP 0 265 413 A2

Beschreibung

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SE-METALLEN UND SE-HALTIGEN LEGIERUNGEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von SE-Metallen und SE-haltigen Legierungen und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion von SE-Halogeniden und/oder SE-Oxiden einzeln oder als
 5 gemisch gegebenenfalls mit Legierungszusätzen aus der Gruppe der Eisenmetalle und anderer Legierungselemente sowie gegebenenfalls mit Zusätzen von Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalzen mittels einem oder mehrerer Erdalkalimetalle unter einer gegen SE-Metalle, SE-Verbindungen und Erdalkalimetalle weitgehend

interten Atmosphäre in einem elektrischen Lichtbogenofen erfolgt, wobei in diesem zur Erreichung einer
 10 möglichst raschen und vollständigen Reduktion eine starke Rührwirkung in der Schmelze durch elektromagnetische Kräfte erzeugt wird.

SE-Metalle und SE-Legierungen werden auf vielen Gebieten industriell eingestetzt. Das Cermischmetall beispielsweise, welches ein Gemisch aus Metallen der sogenannten "leichten Seltenen Erden" oder Ceriterden ist und annähernd die in den natürlichen Vorkommen (Bastnäsit und Monazit) aufscheinende
 15 Verteilung der Elemente La, Ce, Pr, Nd, Sm und Eu aufweist, wird als metallurgischer Zusatz für Stähle, Gußeisen, Magnesium usw. in hohem Maße eingesetzt. Im Stahl bindet Cermischmetall den restlichen Schwefel bis zu sehr geringen Gehalten. Im Gußeisen fördert es die Kugelgrafitbildung. Im Magnesium erhöht Cermischmetall die Festigkeit und Warmfestigkeit und setzt in Gußstücken die Porosität herab. Die wohl älteste und vielleicht auch bekannteste Anwendung von Cermischmetall ist die zur Herstellung von
 20 Zündlegierungen. Grundlage derselben ist eine Legierung von Cermischmetall mit Eisen sowie diversen anderen Metallen, die die Pyrophorität, Herstellbarkeit und Lagerfähigkeit verbessern. Legierungstypen wie LaNi₅, wobei La teilweise durch Ce, Pr sowie Nd und Ni durch Co, Cr, Cu, Fe ersetzt sein kann, sind in der Lage, Wasserstoff unter Bildung von SE-Hydriden zu speichern. Strnat fand in den 60er-Jahren an YCo₅- und Y₂Co₁₇-Verbindungen, daß diese eine sehr hohe einachsige magnetische Kristallanisotropie aufweisen und damit hartmagnetische Eigenschaften besitzen. Basierend darauf kam es zur Entwicklung einer Reihe von
 25 SE-Legierungen mit 3d-Obergangselementen vom Typ SE₂A₁₇, in dem als SE-Metall die Ceriterden, besonders Sm und als 3d-Obergangsmetall Co und teilweise substituiert mit Fe, Mn, Cr, aber auch Cu Verwendung fanden. Hervorragende hartmagnetische Eigenschaften, nämlich hohe Energieprodukte, hohe Remanenz und hohe Koerzitivfeldstärken sind gemeinsames Kennzeichen dieser Art von SE-Legierungen. Seit den 70er-Jahren werden Permanentmagnete auf Basis von SmCo₅ und Sm₂Co₁₇ industriell
 30 hergestellt.

Die Entdeckung von Strnat führte in den folgenden Jahren weltweit zu intensiven Forschungsaktivitäten, zur Auffindung verbesserter, hartmagnetischer Werkstoffe auf Basis der SELTENEN ERDEN. Den vorläufigen
 35 Höhepunkt stellen die nahezu gleichzeitig in den Laboratorien von General Motors und Sumitomo Special Metals entwickelten hartmagnetischen Legierungen auf Basis Neodym - Eisen - Bor dar. Europäische Patentanmeldungen von General Motors (EU Anm. 0 108 474 A2, EU Anm. 0 125 752 A2) und von Sumitomo Special Metals (EU Anm. 0 101 552 A2, EU Anm. 0 106 948 A2, EU Anm. 0 125 347 A2, EU Anm. 0 126 179 A1, EU Anm. 0 126 802 A1) beschreiben solche Legierungen, deren Herstellung und Verarbeitung zu
 40 hartmagnetischen Werkstoffen. Faßt man die von den beiden Laboratorien eingebrachten Anmeldungen zusammen, so überschneiden sich diese, was die Zusammensetzung der Legierung betrifft. Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Vorbereitung der Legierung zur Herstellung der hartmagnetischen Werkstoffe. Nach dem Sumitomoverfahren werden die Legierungen bevorzugt in einem Induktionsofen, aus den Einzelkomponenten aufbauend, geschmolzen, zu Blöcken vergossen, anschließend zerkleinert und aus
 45 µm-Bereich vermahlen. Das erhaltene Pulver wird darauf zur Erzielung anisotroper Magnete im Magnetfeld zu Formen verpreßt, gesintert und die Sinterlinge einer entsprechenden Wärmebehandlung unterzogen. Darauf erfolgt die endültige Magnetisierung.

Nach dem General-Motors-Verfahren wird die in üblicher Weise aus den Einzelkomponenten aufgebaute Legierung geschmolzen und durch Guß auf eine rotierende Kupferwalze sehr rasch abgekühlt (Melt Spinning). Sie erstarrt dabei extrem mikrokristallin bzw. amorph. Das erhaltene, plättchenförmige Pulver wird
 50 anschließend nachvermahlen und mittels Kunststoff- oder Metallbinder zu entsprechenden Magnetwerkstoffen verpreßt. Sieht man von den speziellen, in den beiden Verfahrensvarianten angeführten Herstellungsschritten ab, so werden für die Erzeugung der eigentlichen Legierungen bzw. deren Ausgangsstoffe keine speziellen Verfahrenswege beschritten. Es werden übliche, in der Technik eingeführte Verfahren angewandt, wobei als Ausgangsstoffe vorzugsweise reines oder mit Eisen vorlegiertes Neodym, Eisen und Bor bzw. Ferrobör Verwendung finden. Für die Herstellung von Neodym und der meisten anderen SE-Metalle und deren
 55 eisenhaltige Vorlegierungen sind aus der Literatur verschiedene Verfahren bekannt (Ullmann, Band 9 und 21). Die bekanntesten und am häufigsten angewandten Verfahren sind die Schmelzflußelektrolyse und die metallothermische Reduktion. Im Schmelzflußelektrolyseverfahren setzt man als Rohstoff bevorzugt die Halogenide der Seltenen Erden vielfach gemeinsam mit Alkali- oder Erdalkalihalogeniden ein. Das an der Kathode abgeschiedene SE-Metall kann rein oder vorlegiert mit einem Metall der Eisengruppe im
 60 Periodensystem oder einem anderen Legierungselement sein. Nach einem von Bureau of Mines entwickelten Elektrolyseverfahren setzt man SE-Oxide als Rohstoff ein. Der Elektrolyt ist ein Gemisch aus diversen SE-Alkali- und Erdalkalifluoriden. Bei den metallothermischen Reduktionsverfahren werden als Rohstoff meist auch die Halogenide der Seltenen Erden verwendet. Fallweise erfolgen Zusätze von Alkali- und

Erdalkalihalogeniden als Schlackenbildner oder Flußmittel. Als Reduktionsmittel dienen die Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, bevorzugt aber das Calcium. Die metallothermische Reduktion wird in der Regel unter einer gegen das Reduktionsmittel und dem entstehenden SE-Metall inerter Atmosphäre in einem geschlossenen Behälter durchgeführt.

Die elektrolytische Herstellung Verschiedener SE-Metalle bei Verwendung ihrer Halogenide, insbesondere der Chloride verlangt, daß sie besonders frei von gebundenem Wasser und möglicher Sauerstoffverbindungen (z.B. Oxychloride) sind. Außerdem gelingt es in der Regel, nur solche SE-Metalle wirtschaftlich vertretbar herzustellen, deren Schmelz punkt nicht wesentlich über 1000°C liegt. Das Zulegieren von beispielsweise Eisen führt zwar zur Herabsetzung des Schmelzpunktes, es erschwert jedoch die Elektrolysebedingung und schließt in der Regel die Verwendung von Refraktärmetallen als Zustellung aus. Die EU Anm. 0 177 233 (Sumitomo) beschreibt die elektrolytische Herstellung eisenhaltiger Nd-Legierungen. Nicht möglich erscheint danach jedoch die gezielte Herstellung eisenreicherer und borhaltiger Legierungen, deren Zusammensetzung einer fertigen Magnetlegierung entspricht (NdFeB). Außerdem bereitet der geringe mögliche Kathodenquerschnitt (Kathodenbelastung) elektrolysetechnische Probleme.

Die metallothermischen Reduktionsverfahren unter Verwendung der SE-Halogenide oder SE-Oxide als Rohstoff und beispielsweise Calcium als Reduktionsmittel beinhalten ebenfalls eine ganze Reihe verfahrenstechnischer Probleme. Die meist relative langsam und unvollständig ablaufende Reaktion verlangt die zusätzliche Zuführung von Energie über das Reaktionsgefäß von außen. Die umgebende Atmosphäre muß gegen das Reduktionsmittel und das Reaktionsprodukt inert sein. Hohe Ansprüche werden so an das Tiegeloder Zustellungsmaterial der Reaktionsgefäße gestellt. Da sich bei Herstellung beispielsweise eisenhaltiger Legierungen keine aus Tantal, Molybdän oder Wolfram bestehende Auskleidung eignet, sind solche aus MgO, Al₂O₃ und/oder CaO erforderlich, die wiederum wenig Widerstand gegen schmelzflüssige Chloride oder Fluoride entgegenbringen und gegen die Wärmezufuhr isolierend wirken. Außerdem ist verfahrensbedingt meist nur ein diskontinuierlicher Betrieb möglich, welcher hohe Kosten mit sich bringt. Die direkte Herstellung einer fertigen SE-Co Magnetlegierung gelingt nur unter hohem apparativen Aufwand (AT PS 336 906, Th. Goldschmidt), wobei nur Legierungspulver erhalten werden, die über chemische Reinigungsverfahren von anhaftender Schlacke bzw. Reaktionsprodukten gereinigt werden müssen. Der Vorteil der metallothermischen Herstellung der SE-Metalle und Legierungen gegenüber der Schmelzflußelektrolyse liegt in der relativ höheren Reaktionsgeschwindigkeit und in gewissen Bereichen in der großen Variationsbreite in bezug auf die Temperatur. Der Wasserund Sauerstoffgehalt in den eingesetzten Rohstoffen ist weniger kritisch.

Die vorliegende Erfindung hatte zum Ziel, die bekannten Vorteile metallothermischer Reduktionsverfahren zu nützen und gleichzeitig entscheidende Verbesserungen im verfahrens-technischen Ablauf der Reduktion zu bringen. Außerdem soll erfindungsgemäß erreicht werden, daß sowohl die reinen SE-Metalle als auch deren verschiedene Legierungen, insbesondere die Nd-Fe-B-Legierung nach ein- und demselben Verfahren herstellbar sind.

Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Reduktion der SE-Halogenide und/oder SE-Oxide einzeln oder als Gemisch, gegebenenfalls mit Legierungszusätzen aus der Gruppe der Eisenmetalle und anderer Legierungszusätze sowie gegebenenfalls mit Zusätzen von Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalzen mittels eines oder mehrerer Erdalkalimetalle, bevorzugt aber Calciummetall, unter einer gegen SE-Metalle, SE-Verbindungen und Erdalkalimetalle inerten Atmosphäre in einem elektrischen Lichtbogenofen im zweiphasigen Ofenbetrieb erfolgt, wobei in diesem zur Erreichung einer möglichst raschen und vollständigen Reduktion eine starke Rührwirkung auf Grund des entsprechend gewählten Strom-Spannungsverhältnisses in der Schmelze durch elektromagnetische Kräfte erzeugt wird. Für die erfindungsgemäße Durchführung der Reduktion wurde der in Fig. 1 schematisch dargestellte Lichtbogenofen entwickelt. Ober ein Vorratsgefäß 1 wird die aus den jeweiligen Rohstoffen, dem Reduktionsmittel und gegebenenfalls weiteren Zusätzen bestehende Mischung über eine Zahnradschleuse 2 in das Ofeninnere bzw. in die vorliegende Schmelze 3 befördert. Der Ofenkörper 5 besteht aus einem wassergekühlten Eisenmantel mit aufgesetzter, ebenfalls wassergekühlter, Deckelkonstruktion. Vor dem eigentlichen Einbringen der Mischung haben wir in der Regel auf dem mit MgO-Steinen ausgelegten Boden eine Mischung bestehend aus Alkali- und/oder Erdalkalihalogeniden in einer Schichtstärke von 2 - 3 cm vorgeschmolzen, in die dann der Möller eingetragen wurde. Zur Erzeugung einer gegen die Reaktionspartner und das Reaktionsprodukt inerten Ofenatmosphäre strömte über 7 Argon oder Stickstoff in den Ofenraum. Die Abgase konnten über die Abgasleitung 8 mit entsprechender Rückströmsicherung aus dem Ofenraum entweichen. Die Zufuhr elektrischer Energie in die Schmelze erfolgte über die Elektroden 6. Die Stromstärke an den in die Schmelze tauchenden Elektroden wählten wir so hoch, daß infolge der auftretenden elektromagnetischen Kräfte eine so starke Rührwirkung auftrat, daß die neu eingetragene Mischung sofort mitgerissen und mit der vorliegenden Schmelze innig vermischt wurde. Die Folge war eine sehr rasche und vollständige Reduktion bei sehr geringen Abbrandverlusten. Diese Abbrandverluste können durch unzureichend sauerstofffreie Ofenatmosphäre entstehen. Das gebildete Metall oder die Legierung 4 schied sich am Boden des Ofens auf einer dünnen, festen Schlackenschichte, die sich aus den Vorschmelzsalzen gebildet hatte ab und konnte über eine Abstichrinne von Zeit zu Zeit aus dem Ofen abgelassen werden.

Die Wand des Ofengefäßes konnte bei der vorliegenden Ausführung der Ofenkonstruktion ohne Schwierigkeiten aus gewöhnlichem Eisenblech gefertigt werden. Infolge der starken Kühlung durch Wasser erstarrte an der Ofeninnenwand eine 5 - 10 mm starke Schichte der jeweiligen Salzschlacke und bildete wie

am Boden des Ofens eine Schutz- bzw. Zustellungsschicht gegen das schmelzflüssige SE-Metall oder die SE-Legierung. Die Werkstoffauswahl für die Elektroden mußte den Aufgaben entsprechend getroffen werden. Bei Herstellung reiner SE-Metalle verwendeten wir bevorzugt Molybdän- oder Wolframelektroden, fallweise, wenn höhere Kohlenstoffwerte im Metall erlaubt waren, auch Grafitelktroden. Auch Elektroden aus Tantal sind möglich sowie wassergekühlte Kupferelektroden. Die Voraussetzungen sind, daß sie nicht vom SE-Metall gelöst werden oder durch sonstigen Abtrag dieses verunreinigen. Für die Herstellung von SE-haltigen Legierungen, die eines oder mehrere Metalle der Eisengruppe im Periodensystem und gegebenenfalls noch eines oder mehrerer anderer Elemente enthalten, wurden neben Elektroden aus den Metallen der Eisengruppe vorwiegend Wolframelektroden oder Grafitelktroden verwendet. Fallweise setzten wir auch wassergekühlte Kupferelektroden ein. Da nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Temperatur der Schmelze in weiten Grenzen variiert werden kann, sind sowohl an die Art der eingesetzten Rohstoffe, der Reduktionsmittel, der Zuschlagstoffe und letztlich auch an die der herzustellenden SE-Metalle und SE-Legierungen relativ wenig Grenzen gesetzt. Die zur Herstellung einzelner SE-Metalle und SE-Legierungen verwendeten Rohstoffe sollen aber bevorzugt als Halogenide der Seltenen Erden vorliegen. Bei Verwendung der Chloride einzelner Seltener Erden sollte jedoch die Temperatur der Schmelze nicht 1300° C übersteigen, da dabei schon erhebliche Verdampfungsverluste auftreten können. Bei fallweise erforderlichen höheren Schmelztemperaturen, die durch den Schmelzpunkt des SE-Metalls oder der SE-Legierung erforderlich sein können, hat sich die Verwendung der entsprechenden SE-Fluoride als vorteilhaft herausgestellt. Sowohl bei Einsatz der Chloride als auch der Fluoride sind den Wasser- und Oxychloridgehalten Grenzen gesetzt. Diese können jedoch erheblich über den beispielsweise bei der Schmelzflußelektrolyse erlaubten Werte liegen. Wassergehalte bis zu 2 % und Oxychloridgehalte bis zu 20 Gew.-% sind fallweise tragbar. Zur Herabsetzung des Schmelzpunktes der Salzschlacke, insbesondere bei Einsatz von SE-Fluoriden und Verwendung von Calcium als Reduktionsmittel, können dem Reduktionsgemisch Alkali- und Erdalkalihalogenuide, vorzugsweise NaCl, CaCl₂ und LiF in entsprechenden Mengen zugesetzt werden. Bei der Reduktion von insbesondere SE-Fluoriden hat sich gezeigt, daß zumindest ein Teil der SE-Halogenide durch ein meist billigeres, entsprechendes Oxid ersetzt werden kann. Die Menge hängt ausschließlich von der bei der Reduktionstemperatur gegebenen Löslichkeit des Oxids in der Halogenidschmelze ab. Als Reduktionsmittel hat sich bevorzugt körniges Calciummetall durchgesetzt. Aber auch Magnesium und Mischungen von Calcium und Magnesium sind fallweise mit Erfolg eingesetzt worden. Die Höhe des Reduktionsmittelzusatzes bzw. der Oberschuß gegenüber dem stöchiometrischen Bedarf richtet sich nach der geforderten SE-Ausbringung, vor allem aber nach den in den fertigen SE-Metallen und SE-Legierungen erlaubten Gehalten an Erdalkalimetallen. Wird ein möglichst hohe SE-Ausbringung aus wirtschaftlichen Überlegungen angestrebt, so ist naturgemäß mit höheren Erdalkaligehalten in Metallen und Legierungen zu rechnen. Es hat sich jedoch überraschenderweise gezeigt, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren das Verhältnis SE-Ausbringung zum Erdalkaligehalt in Metallen und Legierungen wesentlich günstiger als bei den herkömmlichen Verfahren ist. Bei beispielsweise einer SE-Ausbringung von 95 % lag der Calciumgehalt im SE-Metall ca. um den Faktor 10 tiefer als bei herkömmlicher calciothermischer Reduktion in einer Reduktionsbombe. Dadurch war es vielfach nicht erforderlich, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten SE-Metalle und Legierungen zur Entfernung zu hoher Erdalkaligehalte zu raffinieren. Der Einsatz der zur Herstellung SE-haltiger Legierungen notwendigen Legierungskomponenten aus der Gruppe der Eisenmetalle und anderer Legierungselemente kann prinzipiell in beliebiger, dem Anlagenkonzept angepaßter Form, erfolgen. Als vorteilhaft hat sich jedoch der Einsatz in metallischer, feinstückiger Form erweisen. Eisen setzten wir beispielsweise als feinstückigen Eisenschrott oder Schwammeisen und Bor als Ferrobor ein. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß mit der vorliegenden Ofenkonstruktion praktisch kontinuierlich gefahren werden kann. Nach satzweisem Abstich der Metallschmelze wird die gebildete Salzschlacke nur soweit in eine getrennte Vorlage mit abgelassen, daß für die nächste Charge noch genügend Schmelze im Ofen verbleibt. Weiters ist es möglich, bei vollständigem Abguß des Ofeninhalts Teile der noch flüssigen Schlacke in den Ofen, nach Abheben des Deckels, rückzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll durch einige Beispiele näher erläutert werden.

Vergleichsbeispiel

Ein Teil einer Mischung, bestehend aus 50 kg entwässertem Neodymchlorid (0,8 % Restwasser, 14 % Oxychlorid) und 13,3 kg granuliertem Calciummetall, wurde in einem aus Molybdän gefertigten Behälter eingebracht, welcher über einen Eisentiegel induktiv von außen beheizt werden konnte. Induktionsspule, Eisentiegel und Molybdänbehälter waren in einer evakuierbaren Kammer untergebracht, die es ermöglichte, die Reaktion unter Argon im Normal-, Unter- und oberdruckbereich durchzuführen. Zur Einleitung der Reduktion heizten wir die Vorlage auf ca. 1200° C auf. Nach Aufschmelzen derselben und Ablauf der Reaktion trugen wir über ein Schleusensystem den Rest der Mischung während einer Zeit von ca. 30 Minuten nach. Zur Vervollständigung der Reduktion wurde die Schmelze noch weitere 30 Minuten auf Temperatur gehalten. Anschließend gossen wir Metall und Salzschlacke weitgehend getrennt in gußeiserne Vorlagen ab. Das erhaltene Metall behandelten wir zur Trennung von der CaCl₂-Schlacke mit Wasser. Es wurden 26,1 kg Neodym und 36,5 kg Salzschlacke mit 7,8 % Nd-Inhalt ausgebracht. Die gesamte Chargenzeit ohne Abkühlen der Reaktionsprodukte dauerte 3 Stunden und 45 Minuten. (Siehe auch Tab. 1)

Beispiel 1

In dem in Fig.1 dargestellten Lichtbogenofen wurden 15 kg einer Salzmischung, bestehend aus ca. 70 Gew.-% CaCl_2 und Ca. 30 Gew.-% CaF_2 , nach Zünden des Lichtbogens über eine Kurzschlußbrücke, vorgeschmolzen. Die Ofenspannung betrug 90 Volt und der Strom zwischen 800 und 1000 Ampere. Gleichzeitig mit dem Einschmelzen der Salzmischung verdrängten wir die Luft im Ofenraum durch Einblasen von Argon. Nachdem die Vorlageschmelze die Temperatur von Ca. 1100°C erreicht hatte, begannen wir über die Zahnradschleuse mit dem Eintragen der Reaktionsmischung, bestehend aus 50 kg entwässertem NdCl_3 (0,8 % Restwasser, 14 % Oxychlorid) und 13,0 kg granuliertem Calciummetall. Sobald sich in der Salzschnmelze ein leichter Metallnebel gebildet hatte, konnten wir die Ofenspannung an den in die Schmelze tauchenden Wolframelektroden auf 50 Volt reduzieren, während wir den Strom auf ca. 2500 Ampere erhöhten. Die dadurch verursachten, starken elektromagnetischen Kräfte bewirken eine ausgeprägte Bewegung der Schmelze, wodurch die eingetragenen Möllerstoffe sehr rasch in die Schmelze eingezogen wurden. Bedingt dadurch konnte die vorliegende Reaktionsmischung sehr rasch innerhalb von 35 Minuten eingeschmolzen werden. Circa 5 Minuten nach Beendigung des Eintragens verringerte sich die Leitfähigkeit der Salzschnmelze, bedingt durch das Abscheiden des Metallnebels, worauf der Abstich von Metall und Schnmelze weitgehend getrennt in gußeiserne Vorlagen erfolgte. Die Gesamtdauer der Ofenreise betrug 1 Stunde und 25 Minuten. Das erhaltene Neodymmetall behandelten wir zur Entfernung der Salzschnmelze mit Wasser. Es wurden 27,8 kg Neodym und 49,3 kg Salzschnmelze mit 1,4 Gew.-% Nd erhalten. (Siehe auch Tab.1)

Beispiel 2

Nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurden 15 kg Salzschnmelze bestehend aus 50 Gew.-% CaCl_2 und 50 Gew.-% CaF_2 , vorgeschmolzen. In diese Schmelze trugen wir darauf bei einer Temperatur von ca. 1100°C wie im Beispiel 1 eine Mischung bestehend aus 40 kg Neodymfluorid, 13 kg granuliertem Calciummetall und 23 kg wasserfreiem CaCl_2 ein. Nach einer Einschmelzzeit von 55 Minuten und Nachfahren von 5 Minuten konnten wir 27,3 kg Neodymmetall und 62,5 kg Salzschnmelze mit 2,4 Gew.-% Neodyminhalt gewinnen. Die Gesamtchargenzeit betrug 1 Stunde und 45 Minuten. (Siehe auch Tab.1)

Beispiel 3

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 haben wir 15 kg wasserfreies CaCl_2 vorgeschmolzen. Nach Erreichung einer Temperatur der Salzschnmelze von $950 - 1000^\circ\text{C}$ trugen wir, wie im Beispiel 1 beschreiben, eine Mischung bestehend aus 50 kg wasserfreiem Lanthanchlorid (0,5 % Restwasser, 7 % Oxychlorid) und 13,3 kg granuliertem Calciummetall in die durch elektromagnetische Kräfte stark bewegte Salzschnmelze ein. Die Einschmelzzeit betrug 32 Minuten. Nach einer Nachfahrzeit von wiederum 5 Minuten zogen wir Metall und Schnmelze weitgehend voneinander getrennt in Vorlagen ab. Wir erhielten 27,8 kg Lanthanmetall und 50,3 kg Salzschnmelze mit 1,4 % Lanthaninhalt. (Siehe auch Tab.1)

Beispiel 4

Nach Beispiel 1 wurden 15 kg wasserfreies CaCl_2 vorgeschmolzen und in diese Schmelze bei einer Temperatur von 900°C eine Mischung zusammengesetzt aus 50 kg wasserfreiem Cerchlorid (0,8 % Restwasser, 8 % Oxychlorid), 9,3 kg granuliertem Calciummetall und 2,4 kg Magnesiumgrieß, eingetragen. Nach einer Einschmelzzeit von 35 Minuten und einer Nachschmelzzeit von wieder 5 Minuten konnten wir 26,8 kg Cermetall und 49,3 kg Salzschnmelze mit 3,3 % Cerinhalt abgießen. (Siehe auch Tab.1)

Tabelle 1

SE-Ausbringungen und Zusammensetzungen der aus den Beispielen 1 - 4 erhaltenen SE-Metalle

10

Beispiele	kg SE-Metall	Zusammensetzung			% SE-Ausbringung
		% Ca	% Mg	% W	
Ver- gleichs- beispiel	26,1	1,3	0,2	-	90,2
1	27,8	0,3	0,7	0,05	97,2
2	27,3	0,28	0,07	0,06	95,2
3	27,8	0,25	0,06	0,03	98,4
4	26,8	0,20	0,30	0,03	94,7

35

Beispiel 5

Wie im Beispiel 1 beschrieben worden ist, wurde in dem in Fig.1 dargestellten Lichtbogenofen 15 kg wasserfreies CaCl_2 vorgeschmolzen. Die hier verwendeten Lichtbogenelektroden waren aus einem unlegierten, kohlenstoffarmen Stahl gefertigt. Bei einer Temperatur der Salzschnmelze von 850 - 900°C trugen wir unter Ausnutzung der im Beispiel 1 beschriebenen, starken Bewegung der Schmelze durch elektromagnetische Kräfte einer Mischung bestehend aus 50 kg wasserfreiem Neodymchlorid (0,8% Restwasser, 14 % Oxychlorid), 13 kg granuliertem Calciummetall und 2,3 kg Schwammeisen ein. Die Einschmelzzeit betrug 33 Minuten. Nach einer Nacherhitzungszeit von 5 Minuten und einer Gesamtschmelzzeit von 1 Stunde und 22 Minuten gossen wir den Ofeninhalt weitgehend getrennt in Legierung und Salzschnlacke in entsprechende Vorlagen ab. Wir erhielten 32,5 kg Legierung und 49,8 kg Salzschnlacke mit 1,3 % Neodyminhalt. (Siehe auch Tab.)

50

Beispiel 6

Nach Beispiel 1 wurden 15 kg wasserfreies CaCl_2 vorgeschmolzen. Bei einer Temperatur der Schmelze von 100 - 1050°C trugen wir eine Mischung, bestehend aus 40 kg Dysprosiumfluorid, 12 kg granuliertem Calciummetall, 3,7 kg Schwammeisen und 7 kg wasserfreiem CaCl_2 , in diese ein. Nach einer Eintragszeit von 35 Minuten, einer Nachfahrzeit von 5 Minuten, konnten wir 31,3 kg Legierung und 45,8 kg Salzschnlacke mit 4,5 % Dysprosiuminhalt ausbringen. Die Elektroden des Lichtbogenofens bestanden aus Wolfram. (Siehe auch Tab.2)

60

65

Tabelle 2

SE-Ausbringung und Zusammensetzung der aus den Beispielen 5 und 6 erhaltenen SE-Legierungen.

Beispiele	kg SE-Legierung	Zusammensetzung				% SE-Ausbringung
		% Ca	% Mg	% W	% Fe	
5	32,5	0,25	0,05	-	13,5	97,4
6	31,3	0,45	0,07	0,30	11,9	92,4

Beispiel 7

Entsprechend der Ausführungsform von Beispiel 1 wurden im Lichtbogenofen nach Fig.1, der mit wassergekühlten Kupferelektroden ausgestattet war, 15 kg einer Salzmischung, bestehend aus 60 Gew.-% CaF₂ und 40 Gew.-% wasserfreiem CaCl₂, vorgeschmolzen. Bei einer Temperatur der Salzschnmelze zwischen 1300 und 1350°C trugen wir eine Mischung, zusammengesetzt aus 30 kg Neodymfluorid, 9,5 granuliertem Calciummetall, 3,9 kg Ferrobor (19,6 % B), 10 kg Schwammeisen, 25,0 kg feinstückigem Reineisenschrott und 11,0 kg wasserfreiem CaCl₂ in den Lichtbogenofen ein. Die Eintragszeit betrug 44 Minuten. Nach einer Nachfahrzeit von ca. 5 Minuten wurde die Legierung in eine entsprechende Kokille weitgehend frei von der Salzschnmelze abgegossen. Die Schlacke floß in eine getrennte Vorlage. Wir erhielten 58,6 kg Nd-Fe-B-Legierung und 44,2 kg Salzschnmelze mit 4,3 % Neodyminhalt.

Die Legierung hatte folgende Zusammensetzung:

33,5 % SE
1,3 % B
0,07 % Al
0,08 % Si
0,05 % Ca
0,05 % Mg

Die SE-Ausbringung lag bei 91,3 % bewußt etwas tiefer, um den Calciumgehalt in der Legierung zu begrenzen.

Aus den Ergebnissen der Beispiels 1 - 7 geht deutlich hervor, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren SE-Metalle und Legierung sehr rasch, mit hoher SE-Ausbringung und Wirtschaftlichkeit hergestellt werden können. Hauptgrund dafür ist sicherlich, daß durch die starke Rührwirkung, hervorgerufen durch elektromagnetische Kräfte, eine sehr rasche innige Vermischung der flüssigen Reaktionspartner erfolgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von SE-Metallen und SE-haltigen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion von SE-Halogeniden und/oder SE-Oxiden einzeln oder als Gemisch gegebenenfalls mit Legierungszusätzen aus der Gruppe der Eisenmetalle und anderer Legierungselemente sowie gegebenenfalls mit Zusätzen von Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalzen mittels eines oder mehrerer Erdalkalimetalle unter einer gegen SE-Metalle, SE-Verbindungen und Erdalkalimetalle weitgehend inerten Atmosphäre in einem elektrischen LBO im zweiphasigen Ofenbetrieb erfolgt, wobei in diesem zur Erreichung einer möglichst raschen und vollständigen Reduktion auf Grund des entsprechend gewählten Strom-Spannungsverhältnisses eine starke Rührwirkung in der Schmelze durch elektromagnetische

Kräfte erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungssätze in metallischer Form, als Oxid oder in Form ihrer Salze erfolgen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Erdalkalimetalle Ca und/oder Mg verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Legierungen neben einem oder mehreren Elementen der SE-Gruppe noch Fe, Co und/oder Ni in einer Menge von 5 - 80 Gew.-% enthalten.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Legierungen neben einem oder mehreren Elementen der SE-Gruppe noch ein oder mehrere Elemente der 3a in einer Menge von 0,02 bis 15 Gew.-% enthalten.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Legierungen neben einem oder mehreren Elementen der SE-Gruppe ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Fe, Co, Ni in einer Menge von vorzugsweise 50 - 80 Gew.-% noch ein oder mehrere Elemente aus der 3a-Gruppe in einer Menge von 0,02 - 5 Gew.-% enthalten.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Elemente aus der 3a-Gruppe B und/oder Al eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in den SE-Metallen oder jeweiligen Legierungen aus Rohstoffen, Zuschlägen und Reduktionsmitteln stammende Gehalt als Verunreinigung zu betrachtender Elemente < 5 Gew.-%, vorzugsweise < 2 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als SE-Halogenide die Fluoride und/oder Chloride eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalze vorzugsweise LiF, CaF₂, CaCl₂ einzeln oder als Mischung verwendet werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete LBO eine Deckelkonstruktion aufweist, die das Aufrechterhalten einer gegen SE-Metalle, SE-Verbindungen und Erdalkalimetalle weitgehend inerten Atmosphäre gewährleistet und über die neben den Elektroden die zur Herstellung von SE-Metallen oder Legierungen vorgesehene Mischung weitgehend kontinuierlich in das Innere des LBO eingetragen werden kann.

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß Elektroden eingesetzt werden, die gegen SE-Metalle weitgehend inert sind.

13. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß Elektroden eingesetzt werden, die aus Kohlenstoff, vorzugsweise Graphit, Wolfram, Kupfer, Molybdän oder Tantal bestehen.

14. Verfahren nach Anspruch 1 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von SE-Legierungen Elektroden eingesetzt werden, die gegen die SE-Legierung inert sind oder aus einem Element, vorzugsweise der Eisengruppe bestehen.

0265413

Fig.:1

