



(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication de fascicule du brevet: 30.09.92 (51) Int. Cl.⁵: **C22B 5/04**, C22C 28/00, C22B 59/00

(21) Numéro de dépôt: 88100014.5

(22) Date de dépôt: 22.06.84

(60) Numéro de publication de la demande initiale
 en application de l'article 76 CBE : 0 134 162

(54) Procédé de fabrication d'alliages de néodyme.

(30) Priorité: 05.07.83 FR 8311139
 09.09.83 FR 8314392

(43) Date de publication de la demande:
 22.06.88 Bulletin 88/25

(45) Mention de la délivrance du brevet:
 30.09.92 Bulletin 92/40

(84) Etats contractants désignés:
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(56) Documents cités:
 AT-B- 329 884 FR-A- 489 155
 FR-A- 986 924 US-A- 1 648 954
 US-A- 3 186 834 US-A- 3 295 963

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, 1980, page
 379, résumé no. 226435c, Columbus, Ohio,
 US; V.D. SAVIN et al.: "Kinetics of the reduc-
 tion of cerium and neodymium from chlori-
 des by calcium", & ZH. FIZ. KHIM. 1980, 54(9),
 2241-5

(73) Titulaire: RHONE-POULENC CHIMIE
 25, quai Paul Doumer
 F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

(72) Inventeur: Seon, Françoise
 170, avenue du président Wilson
 F-93100 Montreuil(FR)
 Inventeur: Boudot, Bernard
 146m boulevard Diderot
 F-75012 Paris(FR)

(74) Mandataire: Dutruc-Rosset, Marie-Claude et al
 RHONE-POULENC INTERSERVICES Service
 Brevets Chimie 25, Quai Paul Doumer
 F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

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

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, 1981, page 213, résumé no. 195573k, Columbus, Ohio, US; G.N. ZVIADADZE et al.: "Kinetics of aluminothermal reduction of neodymium from fluoride", & IZV. AKAD. NAUK SSSR, Met. 1981 (1), 14-17

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, 1981, page 463, résumé no. 157685m, Columbus, Ohio, US; G.N. ZVIADADZE et al.: "Thermodynamics of the aluminothermal reduction of scandium, yttrium, and neodymium from fluorides", & DEPOSITED DOC. 1980, VINITI, 1804-80, 19pp.

GMELIN HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE, partie B2, système no. 39, pages 214-215, Springer Verlag, Berlin, DE

M. BOUSSIRES et al.: "Nouveau traité de chimie minérale", tome VII, 1959, pages 488-525, Masson Editeurs

CHIMIE ET INDUSTRIE, vol. 77, no. 2, février 1957, pages 277-288, Société de productions documentaires, Rueil-Malmaison, FR; F. TROMBE: "Préparation et propriétés des métaux des terres rares"

O.Kubaschewski, "Iron-Binary Phase Diagrams", 1982, pages 101 et 102

Description

La présente invention a trait à un procédé de fabrication d'alliages de néodyme.

Parmi les métaux des terres rares cériques, appellation qui regroupe le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, ce dernier est le seul métal qui ne puisse être fabriqué industriellement par électrolyse de ces sels. En effet, il est mentionné dans l'article de T. KURITA (Denki Kagaku, 1967, 35 (7) p.496-501) que l'on obtient des rendements de 6 à 20 % de néodyme pur par électrolyse en bain fondu - chlorure de néodyme, chlorure de potassium -.

Par conséquent, l'obtention d'alliages de néodyme à partir de néodyme métallique n'apparaît pas comme une voie valable industriellement.

Un procédé de ce type a été utilisé pour l'élaboration du diagramme fer-néodyme [cf. "Iron-Binary Phase Diagrams" O. Kubaschewski (1982) p. 101 et 102].

Il est également connu, selon AT-328 884, un procédé de fabrication d'alliages de néodyme, plus particulièrement d'alliages de néodyme et de magnésium, qui consiste à mettre en oeuvre un chlorure de néodyme, un métal alcalin et du magnésium, tous les réactifs étant introduits et maintenus à l'état fondu pendant toute la durée de la réaction.

Il est également connu du document "CHIMIE ET INDUSTRIE, Vol. 77, n° 2, fev. 1957, P. 277-288" de préparer des terres rares, ou des mélanges terres rares - métal, par réaction de fluorures de terres rares, en présence éventuellement dudit métal, avec du calcium.

L'objectif de la présente invention est de proposer un procédé industriel de fabrication d'alliages de néodyme et de fer, à titre élevé en néodyme, et qui soit de mise en oeuvre aisée.

Selon la présente invention, il est maintenant proposé un procédé de fabrication d'alliages de néodyme et de fer, du type consistant à réduire un fluorure de néodyme à l'aide de calcium, en présence de fer, et caractérisé en ce que la quantité de fer est définie de telle sorte que l'alliage néodyme-fer ait une teneur en fer de 5 à 30 %, et en ce que l'on ajoute au milieu réactionnel du chlorure de calcium.

Conformément à l'invention, on fait appel au fluorure de néodyme.

Il est souhaitable qu'il soit d'une grande pureté c'est-à-dire exempt d'oxyde résiduaire et d'oxyhalogénure et qu'il soit sec : sa teneur en eau doit être inférieure à 5 % et de préférence inférieure à 2 %.

Le fluorure de néodyme est disponible à l'état anhydre car c'est un produit peu hygroscopique.

Il est également possible, si nécessaire, de soumettre le fluorure à une étape de séchage à

une température comprise entre 100 °C et 500 °C mais de préférence entre 200 °C et 250 °C. Cette opération peut être faite à l'air ou sous pression réduite comprise par exemple entre 1 mm de mercure (= 133,322 Pa) et 100 mm de mercure (= 13 332,2 Pa).

La durée de séchage peut varier entre 2 et 24 heures.

Les conditions énoncées ci-dessus de séchage ne présentent aucun caractère critique et sont données à titre préférentiel.

La taille des particules du fluorure de néodyme peut varier. On le trouve dans le commerce sous forme de poudre dont la taille des particules varie de 40 à 150 µm.

La taille des particules influençant la vitesse de réduction, il est recommandé que la poudre soit fine ce qui peut entraîner une opération de broyage afin que le diamètre moyen des particules de fluorure de néodyme soit inférieur à 100 µm. Il n'y a aucune limite inférieure de diamètre.

Le métal réducteur utilisé dans le procédé de l'invention est le calcium.

Le métal réducteur est mis en oeuvre sous la forme sous laquelle il est commercialisé, qu'il soit à l'état massif ou sous forme de grenailles ou billes.

En ce qui concerne le fer qui intervient dans l'alliage avec le néodyme, il donne un alliage fusible à basse température ce qui rend le procédé industriellement avantageux.

On le met en oeuvre sous sa forme telle que commercialisée, poudre ou écailles.

Selon l'invention, on ajoute au milieu réactionnel, du chlorure de calcium afin d'abaisser le point de fusion et la densité de la scorie formée dans la réaction de sorte que l'alliage formé néodyme-fer se sépare plus facilement.

On peut utiliser, selon l'invention, les halogénures de calcium disponibles sur le marché : chlorure de calcium anhydre, chlorure de calcium dihydraté qui doit être séché entre 300 °C et 400 °C sous pression réduite de l'ordre de 1 mm de mercure (= 133,322 Pa) à 100 mm de mercure (= 13 332,2 Pa).

La procédé de l'invention consiste à mélanger un fluorure de néodyme, le calcium, le fer et un chlorure de calcium dans les proportions données ci-dessous.

La quantité de calcium peut varier dans de larges limites. Cependant, il y a intérêt à mettre en oeuvre une quantité suffisante pour réduire le fluorure de néodyme mais elle ne doit pas être trop grande si l'on ne souhaite pas en retrouver, d'une manière importante, dans l'alliage final. La quantité de métal réducteur est au moins égale à la quantité stoechiométrique voire-même en léger excès, pouvant atteindre 20 % de la quantité stoechiométrique.

La quantité de fer est réglée suivant la composition désirée de l'alliage. Elle est telle que l'on obtienne un alliage fusible avec le néodyme à la température de réaction. Elle est calculée de sorte que le fer représente de 5 à 30 % du poids de l'alliage obtenu.

La quantité de chlorure de calcium ajoutée est ajustée afin d'obtenir une scorie contenant de 30 à 70 % en poids de chlorure de calcium et de préférence 60 à 70 %.

Les différents halogénures de néodyme et de calcium et le fer constituent "une charge" ayant la composition pondérale souhaitée. Les constituants de cette charge peuvent être mis à réagir dans n'importe quel ordre : par mélange simultané de tous les constituants ou en faisant des pré-mélanges, d'une part, les halogénures de néodyme et de calcium et d'autre part le calcium et le fer.

La réaction est effectuée à une température comprise entre 800 °C et 1100 °C. La borne supérieure de température n'a aucun caractère critique et peut atteindre une valeur aussi élevée que 1400 °C. D'une manière préférentielle, on choisit une température comprise entre 900 °C et 1100 °C.

On effectue la réaction sous pression atmosphérique mais en atmosphère de gaz inerte. A cet effet, on exclut l'air par abaissement de la pression jusqu'à une valeur non critique, par exemple comprise entre 1 mm et 100 mm de mercure puis on assure un balayage de gaz inertes : gaz rares notamment l'argon. Il est souhaitable de soumettre le gaz rare à un traitement de déshydratation et de désoxygénéation réalisé selon les techniques usuelles par exemple par passage au travers d'un tamis moléculaire.

On maintient l'atmosphère inerte tout au cours de la réduction.

La durée de la réaction est fonction de la capacité de l'appareillage et de son aptitude à monter rapidement en température. Généralement une fois la température souhaitée atteinte, on la maintient pendant une durée variable d'environ 30 minutes à 3 heures.

Au cours du chauffage, il se forme deux phases dans le milieu réactionnel : une phase métallique constituée par l'alliage néodyme-fer sur laquelle surnage une scorie constituée de $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ ayant une densité inférieure à celle de l'alliage.

Au bout du temps de chauffage précité, on arrête le chauffage.

On peut immédiatement séparer l'alliage de la scorie par coulée à chaud ou le laisser refroidir sous atmosphère de gaz inerte à température ambiante (de 15 à 25 °C) de sorte que l'alliage se solidifie et peut être alors démoulé.

On constate que le rendement en néodyme dans l'alliage exprimé par rapport au néodyme contenu dans l'halogénure varie de 80 à 96 %.

Le procédé de l'invention tel que décrit, peut être mis en oeuvre dans un appareillage de type classique, utilisé en métallurgie.

La réduction est conduite dans un creuset placé dans un réacteur constitué par un matériau résistant aux vapeurs fluorhydrique et chlorhydrique.

Il peut être choisi en acier réfractaire, par exemple, en acier contenant 25 % de chrome et 20 % de nickel mais de préférence en inconel qui est un alliage contenant du nickel, du chrome (20 %), du fer (5 %), du molybdène (8-10 %).

Ledit réacteur est équipé d'un dispositif de contrôle de température (par exemple thermocouple), d'une arrivée et d'une sortie de gaz inertes. Il est muni dans sa partie supérieure d'une double enveloppe dans laquelle circule un liquide de refroidissement. Ce réacteur est placé dans un four à induction ou dans un four chauffé par résistances électriques.

Un creuset dans lequel plonge le dispositif de contrôle de température est placé au fond du réacteur. Il doit être constitué d'un matériau résistant au fluorure de néodyme ou posséder un revêtement leur résistant. D'une manière préférentielle, on utilise un creuset en tantale.

Une fois la réaction effectuée, l'alliage fondu peut être coulé en lingotières, par exemple, en fonte.

Les alliages obtenus selon la présente invention ont la composition pondérale suivante :

- de 70 à 95 % de néodyme
- de 5 à 30 % de fer
- moins de 3 % de métal réducteur

On donne, ci-après, à titre illustratif et non limitatif, des compositions préférées des alliages néodyme-fer obtenus :

- . de 83 à 91 % de néodyme
- . de 9 à 16 % de fer
- . moins de 1 % de calcium

Les alliages obtenus selon la présente invention sont très riches en néodyme puisqu'ils peuvent en contenir jusqu'à 95%.

Ils peuvent être utilisés comme alliages-mères notamment dans la fabrication d'aimants permanents.

Avant de détailler les exemples concrétisant la réalisation pratique de l'invention, on exposera succinctement les méthodes de dosage des différents constituants de l'alliage par les techniques suivantes :

- le néodyme est dosé, selon la méthode chimique exposée ci-après et consiste :
 - . à dissoudre l'échantillon d'alliage en milieu acide,
 - . à porter à ébullition la solution obtenue,
 - . à précipiter le métal réducteur, le fer et le néodyme sous la forme de leur hydroxyde à pH 9, par traitement à l'ammoniaque,

- puis à filtrer et laver les précipités obtenus,
- à redissoudre le précipité d'hydroxyde de néodyme en milieu acide,
 - à ajouter à l'ébullition à la solution obtenue, de l'oxalate d'ammonium afin d'obtenir l'oxalate de néodyme,
 - à calciner l'oxalate de néodyme à 900 °C pendant 1 heure pour le transformer en oxyde,
 - à peser la quantité d'oxyde obtenu permettant ainsi de calculer la quantité de néodyme contenu dans l'alliage.
- les autres métaux, métal réducteur et fer sont titrés par absorption atomique.

On donne, ci-après, un exemple de réalisation de l'invention.

Les pourcentages mentionnés dans les exemples sont exprimés en poids.

EXEMPLE 1

Préparation d'un alliage néodyme-fer contenant 12 % de fer

On commence par broyer, grossièrement, 382,2 g de chlorure de calcium puis on le sèche pendant 3 heures, à une température de 350 °C - 400 °C et sous pression réduite de 1 mm de mercure (= 133,322 Pa).

On fait ensuite un prémélange contenant 382,2 g de chlorure de calcium à l'état sec et 281,4 g de fluorure de néodyme ayant un diamètre moyen de particules de 60 µm. On réalise le séchage dudit mélange pendant 24 heures dans une étuve à vide à une température de 225 °C et sous pression réduite de 1 mm de mercure (= 133,322 Pa). La charge précédemment définie est alors prête à l'emploi.

La réaction de réduction calciothermique du fluorure de néodyme est réalisée dans un creuset en tantale de 1 litre environ placé au fond d'un réacteur en inconel qui est équipé d'une arrivée et d'une sortie d'argon et d'un thermocouple introduit dans une gaine thermométrique qui est plongée dans le milieu réactionnel contenu dans le creuset : la partie supérieure du réacteur est munie d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau froide (environ 10 °C).

On définit la proportion des constituants de la charge de telle sorte que les conditions énoncées, ci-après, soient remplies :

- que l'on obtienne un alliage contenant 12 % de fer
- que l'on ait un excès de calcium de 20 % par rapport au poids stoechiométrique requis
- que l'on forme une scorie contenant 70 % de chlorure de calcium.

On introduit successivement au fond du creuset 27,5 g de fer sous forme d'écailles, 101 g de calcium sous forme de grenailles et la charge précipitée contenant 382,2 g de chlorure de calcium et 281,4 g de fluorure de néodyme.

Une fois le creuset replacé dans le réacteur que l'on ferme, on abaisse la pression aux environs de 100 mm de mercure (= 13 332,2 Pa) pour chasser l'air puis on établit un balayage à l'argon sec qui sera maintenu tout au long de la réaction.

On effectue en même temps une montée en température jusqu'à obtention de la température fixée à 1100 °C ; cette température étant tenue constante encore 30 minutes.

On recueille 562 g de scorie et on récupère 188 g d'un alliage néodyme-fer par coulage à chaud dans une lingotière en fonte. Le rendement en néodyme dans l'alliage exprimé par rapport au néodyme contenu dans le fluorure de néodyme est de 81 %.

L'analyse de l'alliage obtenu est la suivante :

- 87,4 % de néodyme
- 12 % de fer
- 0,6 % de calcium.

25

Revendications

1. Procédé de fabrication d'alliages de néodyme et de fer, du type consistant à réduire un fluorure de néodyme à l'aide de calcium, en présence de fer, caractérisé en ce que la quantité de fer est définie de telle sorte que l'alliage néodyme-fer ait une teneur en fer de 5 à 30 %, et en ce que l'on ajoute au milieu réactionnel du chlorure de calcium.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le fluorure de néodyme est soumis à un séchage entre 100 °C et 500 °C, à l'air ou sous pression réduite comprise entre 1 et 100 mm de mercure.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé par le fait que le chlorure de calcium est soumis à un séchage entre 300 °C et 400 °C, sous pression réduite de 1 à 100 mm de mercure.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que la quantité de calcium est égale à la quantité stoechiométrique ou en léger excès pouvant atteindre 20 % de la quantité stoechiométrique.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que la quantité de fer est telle que l'on obtienne un alliage contenant de 9 à 16 % de fer.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que la quantité de chlorure de calcium ajoutée est telle que l'on obtienne une scorie contenant de 30 à 70 % de chlorure de calcium.
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé par le fait que la quantité de chlorure de calcium ajoutée est telle que l'on obtienne une scorie contenant de 60 à 70 % de chlorure de calcium.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé par le fait que la réaction est effectuée entre 800 °C et 1100 °C sous pression atmosphérique, mais en atmosphère de gaz inerte.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé par le fait que la réaction est effectuée entre 900 °C et 1100 °C.
10. Procédé selon la revendication 8 caractérisé par le fait que l'on réalise une atmosphère de gaz inerte par exclusion de l'air, puis, par balayage d'argon sec.
11. Procédé selon la revendication 8 ou 9 caractérisé par le fait que l'on maintient la température choisie pendant une durée allant de 30 minutes à 3 heures.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé par le fait que l'on sépare, en fin de réaction, l'alliage obtenu de la scorie, soit par coulée à chaud, soit par démolage après refroidissement sous atmosphère de gaz inerte.
- Claims**
1. Verfahren zur Herstellung von Legierungen aus Neodym und Eisen, bei dem ein Neodymfluorid mit Calcium in Gewgenwart von Eisen reduziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Eisen so definiert wird, daß die Neodym-Eisenlegierung einen Eisengehalt von 5 bis 30% aufweist und daß man dem Reaktionsmedium Calciumchlorid zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Neodymfluorid bei 100 bis 500 °C an der Luft oder unter einem verminderten Druck von 1 bis 100 mm Quecksilber trocknet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Cal-
- iumchlorid bei 300 bis 400 °C unter vermindertem Druck von 1 bis 100 mm Quecksilber trocknet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Calcium gleich ist der stöchiometrischen Menge oder einen leichten Überschuß bis zu 20% der stöchiometrischen Menge ausmacht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Eisen so ist, daß man eine Legierung mit 9 bis 16% Eisen erhält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man soviel Calciumchlorid zusetzt, daß man eine Schlacke erhält, die 30 bis 70% Calciumchlorid enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man soviel Calciumchlorid zusetzt, daß man eine Schlacke erhält, die 60 bis 70% Calciumchlorid enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei 800 bis 1100 °C unter Atmosphärendruck, aber in Inertgasatmosphäre durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei 900 bis 1100 °C durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Inertgasatmosphäre durch Luftausschluß und anschließendes Spülen mit trockenem Argon erzeugt.
11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die gewählte Temperatur während einer Zeitspanne von 30 min bis zu 3 h beibehält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man nach beendeter Reaktion die erwachsene Legierung von der Schlacke trennt, entweder durch Heißguß oder durch Entformen nach Abkühlen unter einer Inertgasatmosphäre.
- Patentansprüche**
1. Process for the manufacture of alloys of neodymium and iron, of the type consisting in reducing a neodymium fluoride with the aid of calcium in the presence of iron, characterised in that the quantity of iron is defined so that

- the neodymium-iron alloy has an iron content of 5 to 30 %, and in that calcium chloride is added to the reaction mixture.
2. Process according to Claim 1, characterised in that the neodymium fluoride is subjected to drying between 100 °C and 500 °C, in air or at a reduced pressure of between 1 and 100 mm of mercury. 5
3. Process according to either of Claims 1 and 2, characterised in that the calcium chloride is subjected to drying between 300 °C and 400 °C, at a reduced pressure of 1 to 100 mm of mercury. 10
4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterised in that the quantity of calcium is equal to the stoichiometric quantity or in a slight excess which may reach 20 % of the stoichiometric quantity. 15
5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterised in that the quantity of iron is such that an alloy containing from 9 to 16 % of iron is obtained. 20
6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the quantity of calcium chloride which is added is such that a slag containing from 30 to 70 % of calcium chloride is obtained. 25
7. Process according to Claim 6, characterised in that the quantity of calcium chloride which is added is such that a slag containing from 60 to 70 % of calcium chloride is obtained. 30
8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterised in that the reaction is carried out between 800 °C and 1,100 °C at atmospheric pressure but in an inert gas atmosphere. 35
9. Process according to Claim 8, characterised in that the reaction is carried out between 900 °C and 1,100 °C. 40
10. Process according to Claim 8, characterised in that an inert gas atmosphere is produced by excluding air and then by purging with dry argon. 45
11. Process according to Claim 8 or 9, characterised in that the chosen temperature is maintained for a period ranging from 30 minutes to 3 hours. 50
12. Process according to one of Claims 1 to 11, 55
- characterised in that at the end of reaction the alloy obtained is separated from the slag either by pouring hot or by demoulding after cooling under an inert gas atmosphere.