

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) № de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 498 587

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 26991

(54) Procédé de préparation de composés magnétiques par mécano-chimie.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 01 G 49/02; B 02 C 17/10; G 03 G 9/00;
G 11 B 5/62; H 01 F 1/10.

(22) Date de dépôt..... 16 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 30-7-1982.

(71) Déposant : AIMANTS UGIMAG SA, résidant en France.

(72) Invention de : Hubert Cano, Pierre Antoine Gerest et Denis Frédéric Félix Pingault.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Léon Séraphin, Péchiney Ugine Kuhlmann,
28, rue de Bonnel, 69433 Lyon Cedex 3.

**PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES MAGNETIQUES
TYPE OXYDES DE FER, PAR MECANO-CHIMIE**

L'invention se rapporte à un procédé de préparation des composés magnétiques type oxyde de fer.

On sait que les oxydes de fer magnétiques sont essentiellement constitués par l'oxyde magnétite Fe_3O_4 et la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; sous forme de poudre fine, l'oxyde magnétite trouve ses principales applications comme pigment, ou élément actif des fluides magnétiques ou de transport d'encre dans les systèmes de reproduction dits "à sec". La maghémite constitue l'élément actif des enregistrements sur bandes magnétiques.

10 L'oxyde magnétite est généralement préparé par réduction ménagée des oxydes Fe_2O_3 par l'hydrogène ou par oxydation ménagée à l'air de poudres de fer.

15 La maghémite est généralement préparée en trois étapes à partir d'hydrate d'oxyde aciculaire $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, déshydratation, réduction sous hydrogène vers 400° C, puis oxydation contrôlée à 250° C.

20 L'invention est relative à un procédé de préparation des oxydes magnétiques Fe_3O_4 et (/ou) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par broyage humide, en milieu aqueux et confiné, en présence de corps broyants en acier, d'oxyde de fer Fe_2O_3 de diverses origines. L'oxyde Fe_2O_3 utilisé peut-être soit un oxyde naturel, soit un oxyde provenant de la récupération des bains de décapage sidérurgiques (oxyde "ex-pickling").

25 Les exemples suivants permettent d'illustrer la méthode utilisée :
Exemple 1 : dans un broyeur formé d'une cuve cylindrique en acier de contenance 6 litres, sont introduits 14 kg de billes d'acier de diamètre environ 5 mm, 1,7 litre d'eau et 1 kg d'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

30 Le broyeur est fermé de façon la plus étanche possible, puis mis en rotation pour une durée de 48 heures.

À la fin de l'opération, la boue est séparée des billes par tamisage puis sèchée à l'air ou à l'aide d'une rampe infrarouge, à une température ne

dépassant pas 150° C.

Les caractéristiques du produit obtenu sont données dans le tableau I. A côté de l'effet mécanique attendu de réduction de taille des particules 5 (augmentation de la finesse en perméabilité Fisher et de la surface spécifique, mesurée à l'appareil Strohlein), on constate en particulier une augmentation très notable du moment magnétique massique (x 30 environ), sauf pour l'oxyde synthétique, ainsi qu'une augmentation de la teneur en Fe²⁺.

10

Les quantités relatives d'oxydes après l'application de ce broyage ont été estimées par radiocristallographie et par analyse thermomagnétique, à : 30 % d'oxyde α-Fe₂O₃, 60 % d'oxyde Fe₃O₄ et 10 % d'oxyde γ-Fe₂O₃ ou d'hydroxydes de fer.

15

Tous les pourcentages sont exprimés en poids %.

Exemple 2 : l'influence des conditions opératoires sur l'obtention des oxydes magnétiques est précisée dans l'exemple ci-après. Ces essais ont 20 été effectués avec l'oxyde ex-pickling (repère 2 de l'exemple 1) dans les conditions reportées au tableau II. Y figurent également les résultats obtenus.

Ces essais montrent que la transformation de α-Fe₂O₃ en oxydes magnétiques 25 ne se produit qu'en milieu aqueux confiné, en présence d'acier. Les caractéristiques magnétiques du produit final dépendent également du temps de broyage, et des proportions relatives du poids des corps broyants, de l'oxyde, de la teneur en eau et du volume du broyeur.

30 Le procédé selon l'invention peut être appliqué pour la production d'oxydes de fer magnétiques utilisables par exemple en reprographie, ou comme constituants des fluides magnétiques. On peut également l'appliquer à la séparation magnétique des minéraux de fer de leur gangue.

TABLEAU I

Essais	Composition (origine)	AVANT BROYAGE				APRES BROYAGE				Caractéristiques
		Taille Fisher µm	Surface spécifique m ² /g	Teneur en Fe ²⁺ %	Moment magnétique massique A.m ² /kg.	Taille Fisher µm	Surface spécifique m ² /g	Teneur en Fe ²⁺ %	Moment magnétique massique A.m ² /kg	
1	Fe ₂ O ₃ (naturelle)	3,50	1,55	0,55	1,5	0,40	11,3	7,2	45	
2	Fe ₂ O ₃ (ex-pickling)	0,65	3,97	0,19	1,7	0,40	10,3	6,6	56	
3	Fe ₂ O ₃ (synthétique)	0,70	3,90	0,12	1,0	0,50	8,6	0,8	15	

TABLEAU II

Variation des conditions de broyage	Taille Fisher µm	Surface spécifique m ² /g	Teneur en Fe ²⁺ %	Moment magnétique massique A.m ² /kg	Perte de poids des billes (g)
Conditions de référence de l'exemple 1	0,40	10,3	6,6	56	60
14 kg de billes d'acier remplacées par 20 kg de billes de carbure de tungstène	0,65	12,3	—	0,4	70
Durée de 7 jours au lieu de 2 jours	0,30	12,3	16,0	70	91
Eau remplacée par de l'acétone	0,50	15	1,3	9,8	—
4 ouvertures du broyeur pendant les 2 jours	0,50	9,1	2,2	27	57
Quantité d'eau portée à 3 litres	0,40	12,4	14,4	64	89

REVENDICATIONS

1°/ Procédé de préparation de composés magnétiques finement divisés de la famille des oxydes de fer magnétiques, comme Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, caractérisé à ce que l'on broie en milieu aqueux et confiné, à l'aide de corps broyants en acier, de l'oxyde non magnétique $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

5

2°/ Procédé selon la revendication 1 caractérisé à ce que l'on procède à un ajustement de la teneur en composés magnétiques finement divisés par une modification de la durée de broyage.

10 3°/ Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé à ce que l'on procède à un ajustement de la teneur en composés magnétiques finement divisés par une modification des proportions relatives du poids des corps broyants, du poids d'oxyde à broyer, de la teneur en eau, du volume du broyeur.

15

4°/ Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3 caractérisé en ce que l'oxyde broyé est de l'oxyde naturel.

20 5°/ Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3 caractérisé en ce que l'oxyde broyé est de l'oxyde de récupération de la sidérurgie.