

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° 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. <sup>3</sup>). 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ; sous forme de pou-  
5 dre 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $400^\circ \text{C}$ , puis oxydation contrôlée à  $250^\circ \text{C}$ .

20 L'invention est relative à un procédé de préparation des oxydes magnétiques  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de diverses origines. L'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  utilisé peut-être soit un oxyde naturel, soit un oxyde provenant de la récupération des bains de décapage sidérurgiques (oxyde "ex-pickling").

Les exemples suivants permettent d'illustrer la méthode utilisée :

25 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.

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

dépassant pas 150° C.

5 Les caractéristiques du produit obtenu sont données dans le tableau I. A côté de l'effet mécanique attendu de réduction de taille des particules (augmentation de la finesse en perméabilité Fisher et de la surface spécifique, mesurée à l'appareil Strohleim), on constate en particulier une augmentation très notable du moment magnétique massique ( $\times 30$  environ), sauf pour l'oxyde synthétique, ainsi qu'une augmentation de la teneur en  $\text{Fe}^{2+}$ .

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  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 60 % d'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et 10 % d'oxyde  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  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.

25 Ces essais montrent que la transformation de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en oxydes magnétiques 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 minerais de fer de leur gangue.

TABLEAU I

Essais	AVANT BROYAGE					APRES BROYAGE			
	Composition (origine)	Caractéristiques				Taille Fisher $\mu\text{m}$	Caractéristiques		
		Taille Fisher $\mu\text{m}$	Surface spécifique $\text{m}^2/\text{g}$	Teneur en $\text{Fe}^{2+}$ %	Moment magnétique massique $\text{A.m}^2/\text{kg}$		Surface spécifique $\text{m}^2/\text{g}$	Teneur en $\text{Fe}^{2+}$ %	Moment magnétique massique $\text{A.m}^2/\text{kg}$
1	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (naturelle)	3,50	1,55	0,55	1,5	0,40	11,3	7,2	45
2	$\text{F}_2\text{O}_3$ (ex-pickling)	0,65	3,97	0,19	1,7	0,40	10,3	6,6	56
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (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 $\mu\text{m}$	Surface spécifique $\text{m}^2/\text{g}$	Teneur en $\text{Fe}^{2+}$ %	Moment magnétique massique $\text{A.m}^2/\text{kg}$	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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 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.