

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 587 365

②1 N° d'enregistrement national :

86 07677

⑤1 Int Cl⁴ : C 22 B 5/04, 34/10.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28 mai 1986.

③0 Priorité : US, 30 mai 1985, n° 739.420.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 12 du 20 mars 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : WESTINGHOUSE ELEC-
TRIC CORPORATION. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Young Jin Kwon et Richard Albert Stoltz.

⑦3 Titulaire(s) :

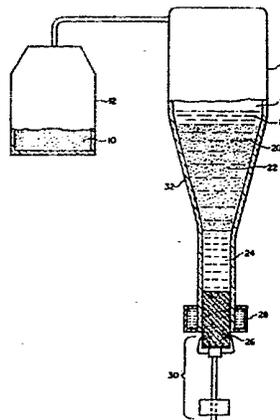
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrbur-
ger.

⑤4 Procédé de réduction à l'état métallique de chlorure de zirconium, de hafnium ou de titane avec utilisation de magnésium comme élément d'étanchéité.

⑤7 a. Procédé de réduction à l'état métallique de chlorure de zirconium, de hafnium ou de titane avec utilisation de magnésium comme élément d'étanchéité.

b. Procédé caractérisé en ce qu'on établit une couche de chlorure de magnésium dans un récipient 16, ayant une partie 18 supérieure fondue et une partie inférieure solide 26, étant adjacente à des moyens de refroidissement 28 et maintenant un joint étanche au liquide au fond du récipient 16, puis on établit une couche de magnésium fondue 22 sur le dessus de la couche de chlorure de magnésium, on introduit au-dessus de ce magnésium du chlorure gazeux du métal produit au fond du récipient tandis que les blocs du métal produit sont piégés à l'intérieur du chlorure de magnésium solidifié et peuvent être enlevés ultérieurement du récipient et fondre ces blocs de métal pour constituer un lingot du métal produit.

c. L'invention concerne un procédé de réduction à l'état métallique de chlorure de zirconium, de hafnium ou de titane avec utilisation de magnésium comme élément d'étanchéité.



FR 2 587 365 - A1

D

1

" Procédé de réduction de l'état métallique de chlorure de zirconium, de hafnium ou de titane avec utilisation de magnésium comme élément d'étanchéité "

5 La présente invention concerne un procédé pour réduire des métaux réactifs (zirconium, hafnium, ou titane) à partir d'un chlorure pour obtenir un produit sous forme de métal, elle concerne en particulier un procédé qui se prête lui-même à une production continue.

10 Le zirconium, le hafnium, et le titane, sont couramment réduits à partir du chlorure au moyen d'un métal réducteur tel que le magnésium ou le sodium. A l'heure actuelle, les procédés commerciaux sont des procédés de type discontinu. Le brevet U.S N°
15 3 966 460, par exemple, décrit un procédé d'introduction de vapeur de tétrachlorure de zirconium dans du magnésium fondu, le zirconium étant alors réduit et se déposant à travers la couche de magnésium au fond du réacteur, tandis que le chlorure de magnésium ainsi produit est
20 périodiquement enlevé.

Dans les procédés commerciaux, une partie du sel produit (c'est-à-dire le chlorure de magnésium) est enlevée manuellement après que la fournée ait été complétée et refroidie, et le reste du sel ainsi que
25 le métal réducteur restant en excès sont réduits dans un processus de distillation ou de filtration.

La présente invention a pour but de

créer un procédé de réduction d'un chlorure de zirconium, de hafnium, ou de titane, avec du magnésium pour obtenir un produit sous forme de métal, procédé caractérisé en ce qu'on établit une couche de chlorure de magnésium

5 dans un récipient, cette couche de chlorure de magnésium ayant une partie supérieure fondue et une partie inférieure solide, cette partie inférieure solide étant adjacente à des moyens de refroidissement et maintenant un joint étanche au liquide au fond du récipient, puis on établit

10 une couche de magnésium fondue sur le dessus de la couche de chlorure de magnésium, on introduit au-dessus de ce magnésium du chlorure gazeux du métal produit, ce qui provoque une réaction donnant des blocs du métal produit qui se déposent à travers le chlorure de magnésium fondu

15 et se rassemblent sur le dessus de la partie solide du chlorure de magnésium, puis on enlève du récipient une partie inférieure du chlorure de magnésium solide et on fait parvenir une partie du chlorure de magnésium fondu au contact des moyens de refroidissement, grâce à quoi

20 cette partie du chlorure de magnésium fondu ainsi parvenu au contact des moyens de refroidissement se solidifie et maintient un joint au fond du récipient tandis que les blocs du métal produit sont piégés à l'intérieur du chlorure de magnésium solidifié et peuvent être enlevés

25 ultérieurement du récipient en même temps que le chlorure de magnésium solidifié, puis on distille ce chlorure de magnésium contenant des blocs du métal produit pour enlever le chlorure de magnésium et le magnésium résiduel et fondre ces blocs de métal pour constituer un lingot du

30 métal produit.

Comme précédemment indiqué, les procédés commerciaux pour la réduction des chlorures de zirconium, de hafnium, ou de titane en leurs métaux sont des procédés de type discontinu. Cela est dû pour une

35 large part à la difficulté d'enlever le métal produit

pendant l'opération de réduction. Bien que des procédés semi-continus aient été proposés (voir par exemple J. E. Mauser, "Production of Zirconium by the Semicontinuous Reactor Process" RI5759, U.S Bureau of Mines, 1961 ; ou 5 W. W. Dunham, Jr., et R.D. Toomey, Journal of Metals, volume 11, N° 7, Juillet 1959, pages 438-440, les procédés commerciaux sont restés des procédés de type discontinu. La présente invention prévoit d'enlever le métal produit au moins périodiquement tandis que le 10 processus de réduction se poursuit, et elle prévoit de préférence en plus de mettre le métal produit sous forme de lingot.

C'est un procédé qui peut être continu pour réduire un chlorure de zirconium, de hafnium, 15 ou de titane afin d'obtenir un produit sous forme de métal. Ce procédé fournit un moyen pratique d'enlever du récipient de réaction le métal produit.

Pour que l'invention puisse être plus clairement comprise, des réalisations appropriées 20 de cette invention vont maintenant être décrites à titre d'exemple en se référant aux dessins ci-joints dans lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique en coupe d'un appareillage de réduction destiné à être 25 utilisé dans un procédé correspondant à une première réalisation de l'invention.

- la figure 2 est une vue schématique en coupe d'un appareillage de réduction destiné à être utilisé dans un procédé correspondant à une seconde 30 réalisation de l'invention.

- la figure 3 est une vue schématique en coupe d'un appareillage de fusion par faisceau d'électrons.

La figure 1 montre un appareillage 35 de réduction dans lequel des particules 10 de tétrachlorure

de zirconium sont sublimées dans un récipient de sublimation 12 et la vapeur 14 de tétrachlorure de zirconium est introduite dans un récipient de réduction 16 où cette vapeur vient en contact avec une couche de magnésium fondue 18, et entrant en réaction pour produire des blocs 20 de zirconium qui se déposent vers le bas à travers la couche de magnésium fondue 18, à travers le chlorure de magnésium fondu 22 et qui viennent s'arrêter sur le dessus 24 de la partie solide du chlorure de magnésium 26. Dans des conditions de régime normales, la partie solide du chlorure de magnésium 26 est du zirconium contenu dans une matrice de chlorure de magnésium et de magnésium. Cette partie solide 26 constitue un joint au fondu du récipient 16. Des moyens de refroidissement 28 tels qu'une chemise d'eau sont prévus pour maintenir la partie inférieure du joint à l'état solide. Des moyens d'enlèvement 30 sont prévus pour enlever lentement du récipient 16 une partie du matériau solide (du zirconium dans une matrice de chlorure de magnésium). La figure 1 montre un récipient avec une partie 32 en entonnoir pour permettre aux blocs 20 de zirconium de tomber vers le bas jusqu'à l'interface entre le chlorure de magnésium solide et le chlorure de magnésium fondu. De préférence, une partie de la section cylindrique inférieure 24 s'étend au-dessus des moyens de refroidissement 28 et donne une forme cylindrique à la partie solide 26.

La figure 2 montre un appareillage de réduction destiné à être utilisé pour une production continue. Un premier et un second dispositif 36; 38 de sublimation sont utilisés de façon que l'un de ceux-ci puisse être rempli tandis que l'autre alimente le récipient 16. Des moyens d'alimentation 40 sont utilisés pour fournir au moins périodiquement (si possible de façon continue) du métal réducteur (par exemple du magnésium mais éventuellement du sodium) dans le récipient 16.

Les moyens de drainage 42 sont utilisés pour enlever au moins périodiquement (et si possible en continu) le chlorure de métal réducteur (par exemple du chlorure de magnésium mais éventuellement du chlorure de sodium) du récipient 16. De préférence, les niveaux du métal réducteur 46, du chlorure de métal réducteur fondu 48 et du chlorure de métal réducteur solide 50 sont maintenus relativement constants.

La figure 3 est un dessin simplifié d'un four à faisceau d'électrons pour obtenir un lingot d'un produit constitué par un matériau relativement pur. Bien qu'un tel four puisse être utilisé directement sur le lopin (du zirconium dans une matrice de chlorure de magnésium et de magnésium) et que l'on puisse ainsi enlever une quantité relativement importante de chlorure de magnésium et de magnésium résiduel dans une étape de distillation et de fusion combinée, l'étape de distillation est de préférence mise en oeuvre séparément avant l'opération au four à faisceau d'électrons. En se référant de nouveau à la figure 2, on peut voir que le lopin sera progressivement retiré du fond du récipient 16 et qu'en un certain point une partie de ce lopin peut être coupée et enlevée, le mécanisme d'enlèvement 30 étant ensuite repositionné pour être fixé à la partie solide restante 50. Ce lopin peut ensuite être distillé dans un four de distillation qui vaporise le chlorure de magnésium, qui distille le magnésium résiduel, et qui permet la solidification des blocs de zirconium selon une configuration d'ensemble cylindrique. La figure 3 montre le cylindre à fondre 54 positionné au-dessus d'un bain de métal produit purifié 56. Ce bain 56 est fondu par un mécanisme 58 de canon à faisceau d'électrons. La fusion progresse relativement lentement, de sorte que les impuretés qui atteignent le bain fondu 56 auront du temps pour se volatiliser à partir de la surface de ce

bain. Une chemise d'eau 60 est prévue pour solidifier le matériau purifié afin d'obtenir un lingot 62 de ce matériau purifié. Un mécanisme d'enlèvement 64 est fixé au fond du lingot 62. La vapeur des impuretés du chlorure de magnésium et du magnésium résiduel est enlevée par des moyens de condensation 70. Il est prévu des moyens d'établissement du vide 72 pour maintenir une pression très basse dans la chambre 66.

Bien que la distillation et la fusion sous forme de lingot puissent être menées à bien dans un four à faisceau d'électrons, il est préférable d'effectuer une opération de distillation et de frittage préalablement à l'opération de fusion. Après que le chlorure de magnésium et le magnésium restant aient été distillés, les blocs de zirconium relativement purs sont frittés. Il y a lieu de noter que cela donne un matériau relativement poreux qui ne permet pas un étanchement sur ses côtés (typiquement cylindriques). Il est donc prévu une chambre d'alimentation du matériau 74 avec un joint 76 qui assure l'étanchement vis-à-vis d'une tige d'alimentation 78. Le cylindre du matériau poreux produit 54 est alors fixé à la tige d'alimentation 78 qui est à son tour reliée au mécanisme d'alimentation 80. Ce mécanisme d'alimentation 80 fait descendre le cylindre poreux 54 doucement vers le bas dans une position où l'extrémité inférieure de ce cylindre est fondue par la chaleur émanant du bain 56.

De préférence, le lopin est distillé dans un moule constitué du métal produit (par exemple du zirconium), ce moule étant conformé de façon appropriée pour une "électrode" destinée à la fusion par faisceau d'électrons ou bien par arc sous vide. En se solidifiant les blocs adhèrent les uns aux autres ainsi qu'au moule. Des trous sont pratiqués sur le dessus et sur le fond (et de préférence aussi à travers les côtés cylindriques)

de façon que le magnésium puisse distiller et que le chlorure de magnésium puisse être drainé. Etant constitué, au moins dans l'ensemble du métal produit (avec inclusion éventuelle d'éléments d'alliage) le moule peut
5 être fondu en même temps que les blocs lorsque le cylindre de matériau produit est fondu par faisceau d'électrons ou bien par arc sous vide. Comme le "cylindre" est relativement poreux, une tige d'alimentation et un joint doivent être utilisés comme décrit ci-dessus.

10 Bien que les exemples aient illustré l'invention avec du zirconium, du magnésium, et du chlorure de magnésium, il est évident que l'hafnium ou le titane peuvent être traités de façon similaire et que le sodium peut être substitué au magnésium en produi-
15 sant alors du chlorure de sodium ou lieu de chlorure de magnésium.

Il y a lieu également de noter qu'après distillation, le lopin est sous forme d'éponge et peut être concassé et traité par des méthodes commerciales classiques (par exemple pressé sous forme de
20 disques qui sont soudés pour constituer une électrode et sont ensuite fondus à l'arc sous vide).

En outre, on peut prévoir la distillation qui permet aux blocs du matériau produit de se déposer sous une forme non cylindrique. Cela peut
25 être particulièrement commode si le matériau est destiné à être laminé sous forme de barre pour réaliser une électrode de fusion à l'arc sous vide comme cela est décrit dans la demande de certificat d'addition U.S
30 N° de série 541 404 (Weber), déposée le 13 Octobre 1983.

Bien que des formes non cylindriques puissent également être utilisées pour le fond du récipient de réduction 16 (par exemple une section transversale carrée peut être utilisée), des parties cylindriques
35 ayant une section transversale circulaire sont préférables.

RE V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé de réduction d'un chlorure de zirconium, de hafnium, ou titane avec du magnésium pour obtenir un produit sous forme de métal, 5 procédé caractérisé en ce qu'on établit une couche de chlorure de magnésium dans un récipient (16), cette couche de chlorure de magnésium ayant une partie (18) supérieure fondue et une partie inférieure solide (26), cette partie inférieure solide étant adjacente à des moyens de refroidissement (28) 10 et maintenant un joint étanche au liquide au fond du récipient (6), puis on établit une couche de magnésium fondue sur le dessus de la couche de chlorure de magnésium, on introduit au-dessus de ce magnésium du chlorure gazeux du métal produit, ce qui provoque une réaction donnant 15 des blocs du métal produit qui se déposent à travers le chlorure de magnésium fondu et se rassemblent sur le dessus de la partie solide du chlorure de magnésium, puis on enlève du récipient une partie inférieure du chlorure de magnésium solide et on fait parvenir une partie du 20 chlorure de magnésium fondu au contact des moyens de refroidissement, grâce à quoi cette partie du chlorure de magnésium fondu ainsi parvenu au contact des moyens de refroidissement se solidifie et maintient un joint au fond du récipient tandis que les blocs du métal 25 produit sont piégés à l'intérieur du chlorure de magnésium solidifié et peuvent être enlevés ultérieurement du récipient en même temps que le chlorure de magnésium solidifié, puis on distille ce chlorure de magnésium contenant des blocs du métal produit pour enlever le 30 chlorure de magnésium et le magnésium résiduel et fondre ces blocs de métal pour constituer un lingot du métal produit.

2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le magnésium est ajouté au 35 moins périodiquement au récipient, et que le chlorure de

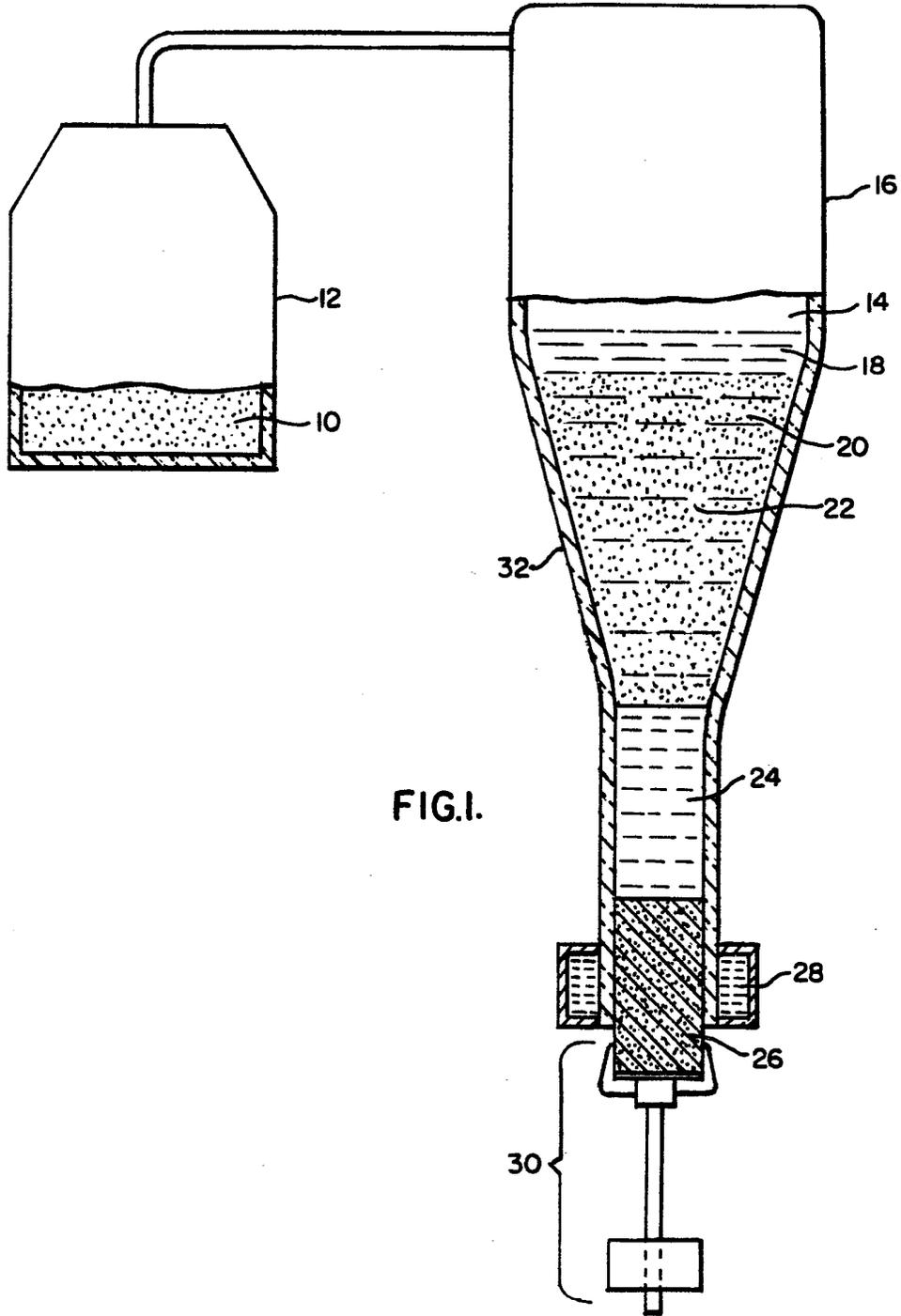
magnésium est enlevé au moins périodiquement de ce récipient, grâce à quoi ce procédé devient un procédé continu.

3°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chlorure de magnésium contenant le métal produit est placé dans un moule fait du métal produit et est distillé pour enlever le chlorure de magnésium et le magnésium.

4°) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le moule est cylindrique et a essentiellement la forme d'un lingot alimentant un four de fusion à faisceau d'électrons, grâce à quoi après distillation les blocs du métal consolidé et le moule contenant ces blocs peuvent être directement fondus dans un four de fusion à faisceau d'électrons.

5°) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le moule est cylindrique et a essentiellement la forme d'une électrode d'alimentation d'un four de fusion à arc sous vide, grâce à quoi après distillation, les blocs du métal consolidé et le moule contenant ces blocs peuvent être directement fondus dans un four à arc sous vide.

6°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le métal produit contenant du magnésium est distillé dans un creuset et les blocs consolidés sont laminés pour obtenir une barre destinée à être fondue à l'arc sous vide.



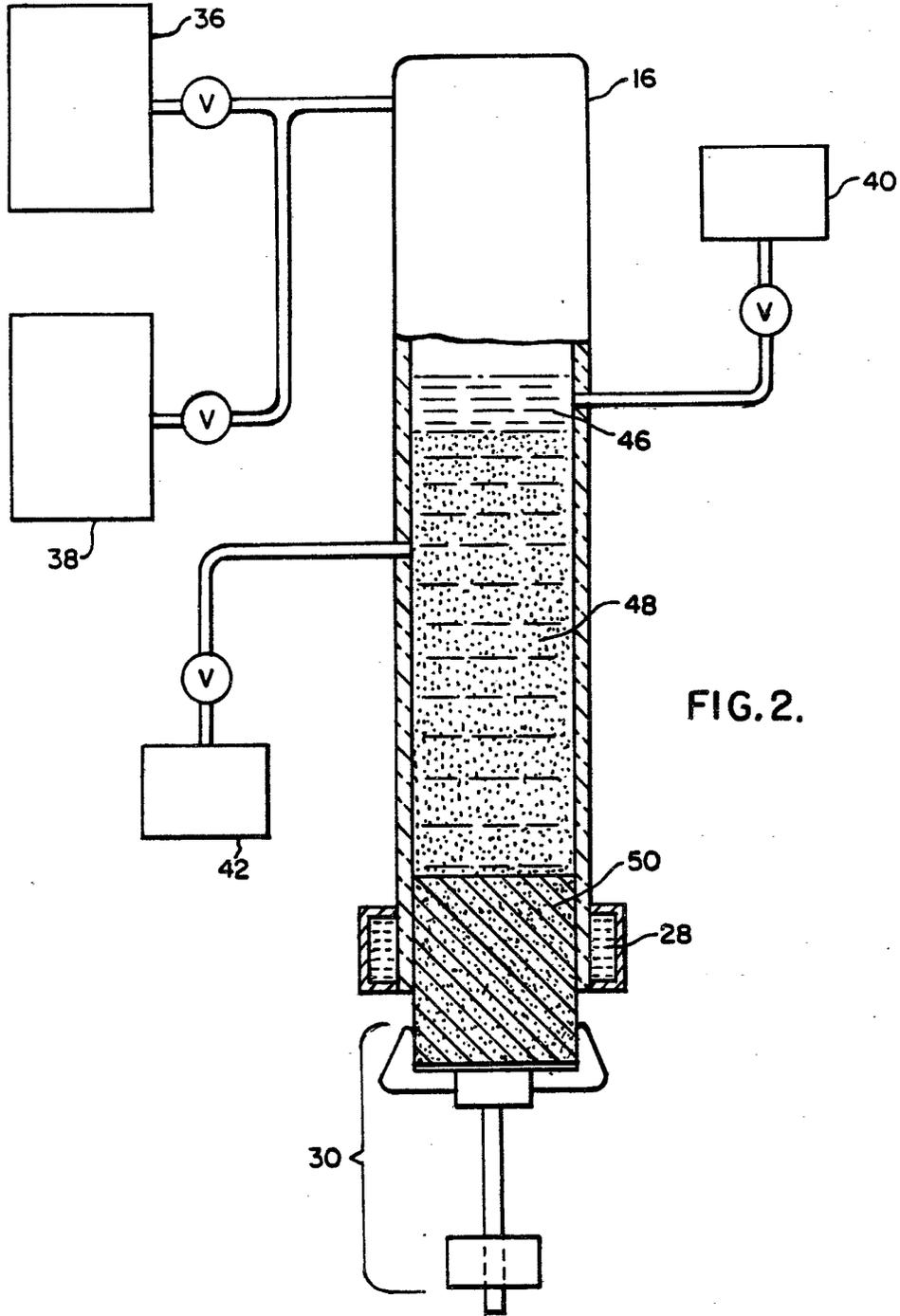


FIG. 2.

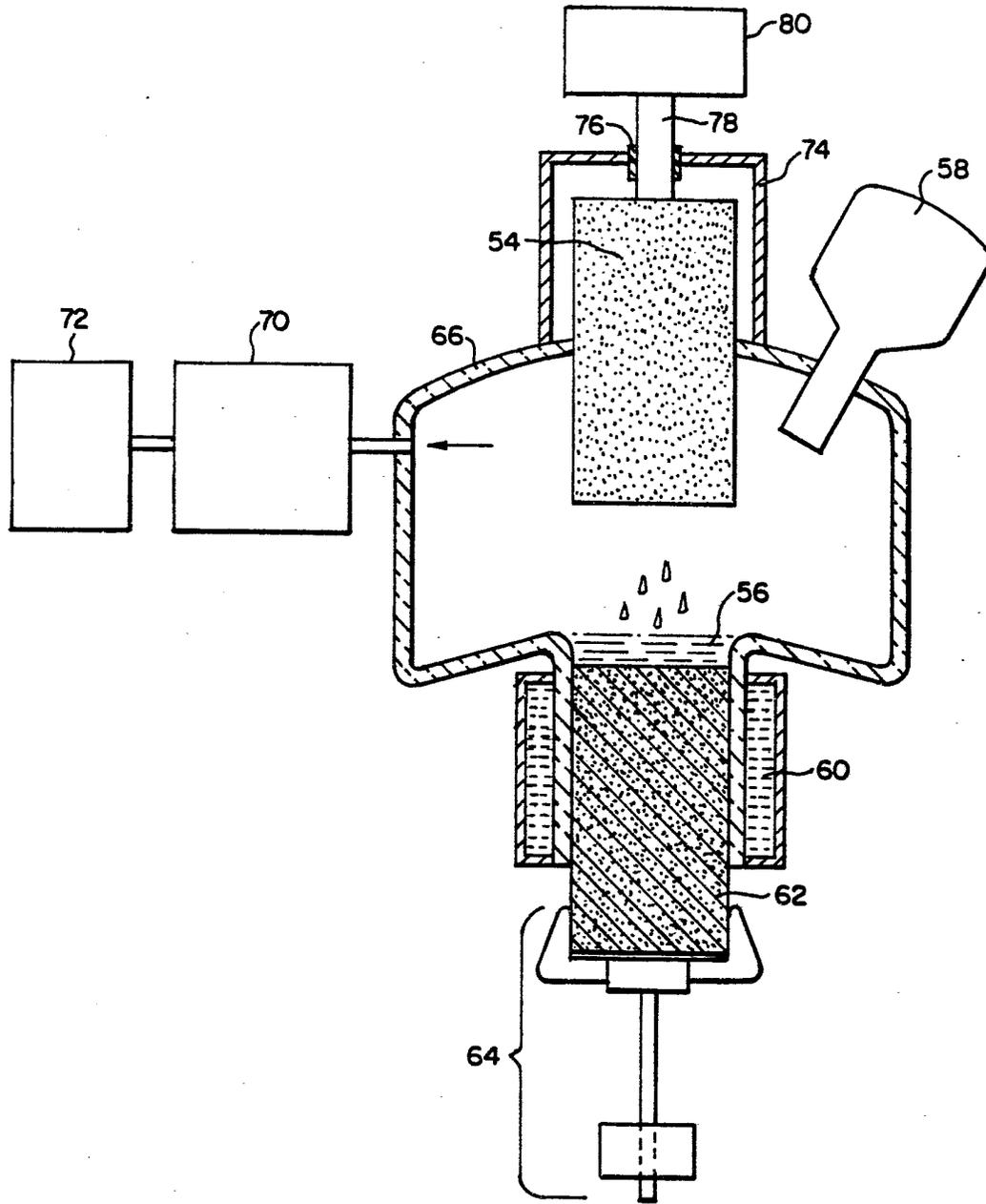


FIG. 3.