

## Epreuve d'un candidat

La présente invention se rapporte à des procédés de préparation simples de métaux, d'alliages et d'additifs utilisables notamment dans le secteur de l'industrie de l'acier ainsi qu'à de tels alliages. Ces procédés font appel à une mise en œuvre particulière d'oxycarbures de métal.

Il est connu de DI de préparer des additifs pour la production d'acier à partir d'oxycarbure de vanadium (VOC) = on prépare ainsi des carbures ou nitrures de V. par un procédé long.

Il est également connu de DII d'utiliser des oxycarbures d'éléments de transition des groupes 4 à 6 pour le revêtement d'outils en métaux durs.

Toutefois, le procédé décrit dans DII est long et fastidieux.

Le but de la présente invention est de proposer des procédés de préparation d'additifs, de métaux et d'alliages extrêmement simples.

Il a été trouvé par la Demanderesse que l'utilisation d'oxycarbures de métaux, en l'absence d'oxygène, permettait la mise en œuvre de tels procédés.

La présente invention a donc pour objet le procédé tel que défini à la revendication 1.

L'invention est expliquée plus en détail ci-après.

1. Nous avons maintenant trouvé que, contrairement à l'enseignement de notre **document I**, il n'est pas nécessaire de transformer le **VOC** en carbure ou nitrure avant de l'ajouter à l'acier fondu. Il est au contraire possible d'ajouter le **VOC** directement à l'acier fondu en l'absence d'oxygène, ce que nous ignorions nous-mêmes au moment du dépôt du **document I**. Le procédé s'en trouve donc simplifié. Apparemment le **VOC** même n'a jusqu'ici pas encore été utilisé pour la production d'acier. Le **VOC** présente, par rapport à l'utilisation de carbure de vanadium ou de mélanges de carbure de vanadium et de nitrure de vanadium, l'avantage supplémentaire, pour certaines applications de l'acier, d'introduire moins de carbone dans l'acier.
2. Il s'est avéré que le **VOC** constitue également une excellente matière de départ pour la préparation de ferrovanadium, qui représente une alternative à l'addition de vanadium lors de la production d'acier.
3. Il est également possible de préparer ainsi des alliages de **V** avec de l'aluminium (**Al**), du nickel (**Ni**) et/ou du manganèse (**Mn**). A cet effet, on peut mettre en contact, en l'absence d'oxygène, le **VOC** avec un ou plusieurs de ces métaux en fusion.
4. Nous avons trouvé par ailleurs qu'en chauffant du **VOC**, en l'absence d'oxygène, il est possible de préparer du vanadium de pureté élevée.
5. Ce phénomène de préparation de métal pur n'est pas limité au vanadium, mais peut être observé dans le cas de tous les métaux des quatrième et cinquième groupes de transition (des groupes 4 et 5 selon la nouvelle nomenclature UICPA) c'est-à-dire pour le titane (**Ti**), le zirconium (**Zr**), le hafnium (**Hf**), le vanadium (**V**), le niobium (**Nb**) et le tantale (**Ta**). Dans le cas de ces éléments, l'oxycarbure métallique est préparé par réaction d'un composé oxygéné du métal avec un gaz contenant un hydrocarbure. L'oxycarbure obtenu est ensuite chauffé, en l'absence d'oxygène jusqu'à des températures, qui dépendent du métal concerné, mais qui sont toujours d'au moins 1600° C. Ce procédé ouvre ainsi une nouvelle voie pour la préparation des formes élémentaires de ces métaux.
6. Enfin, le procédé indiqué sous 3 peut également être utilisé pour préparer du vanadium de pureté

élevée. A cet effet, on fait fondre du **Mn** pour former un alliage avec du **VOC**. Cet alliage est, le cas échéant, débarrassé du laitier et porté ensuite sous vide à une température telle que le manganèse s'élimine par évaporation. Le résidu est constitué par du vanadium de pureté élevée. Le procédé fournit du vanadium plus pur que le procédé mentionné au point 4.

L'oxycarbure peut être préparé selon les procédés décrits dans le **document I**. Pour l'essentiel, on fait réagir, à des températures de 800 à 1250° C, un matériaux oxygéné contenant du **V** avec un hydrocarbure gazeux, par exemple du gaz naturel, qui contient de préférence beaucoup de méthane, ou même avec du méthane pur. La réaction est effectuée de préférence en lit fluidisé, car ainsi le contact est particulièrement bon entre les différents éléments participant à la réaction et la température du mélange réactionnel peut être réglée de façon excellente.

L'addition du **VOC** à l'acier fondu est très simple et peut se faire comme elle s'est faite jusqu'à présent pour le nitrure, le carbure ou le ferrovanadium. Afin de diminuer les pertes par oxydation, le vanadium est habituellement ajouté en l'absence d'oxygène, de préférence le plus tard possible, par exemple seulement avant la coulée. L'acier produit contient comme d'habitude, en général de 0,1 à 0,5 % de **V**.

De façon similaire, on prépare également le ferrovanadium. Pour ce faire on ajoute, en l'absence d'oxygène, du **VOC** au fer fondu. Selon une alternative, on peut préparer par compression à partir de **VOC** et de poudre de fer des comprimés que l'on chauffe ensuite, en l'absence d'oxygène, jusqu'à la fusion du mélange. Comme d'habitude, les alliages de ferrovanadium ne contiendront en général pas moins de 30 % de vanadium. La plupart du temps, ils contiennent de 50 à 80 % de vanadium. Par ailleurs, les autres alliages mentionnés peuvent être préparés de la même manière.

Le vanadium métal peut être préparé simplement par chauffage de **VOC** sous vide ou sous atmosphère inerte à au moins 1600° C.

Lors de la préparation de métaux purs des quatrième et cinquième groupes de transition, il convient de préparer d'abord l'oxycarbure. Pour ce faire, on chauffe, de façon analogue au procédé décrit plus haut pour le **V**, de l'oxyde métallique en présence d'un hydrocarbure gazeux, par exemple du gaz naturel ou du méthane, à au moins 800° C. Les oxycarbures de **Nb** et de **Ta** ne peuvent cependant être produits avec de bons rendements qu'à des températures de 1000 à 1200° C et avec du méthane.

Afin d'obtenir le métal, on porte ensuite l'oxycarbure à une température d'au moins 1600° C en l'absence d'oxygène, en particulier sous vide. La température minimale requise dépend du métal. Souvent, ce n'est qu'à partir de 1800, voire 2000° C qu'il est possible d'obtenir de bons rendements et qualités. En utilisant un chauffage au plasma pour la préparation de **Nb** et de **Ti**, on a atteint des températures allant jusqu'à 10 000° C. L'oxycarbure se décompose en métal, carbone et oxygène. Les éléments oxygène et carbone ainsi libérés réagissent ensemble en formant de l'oxyde de carbone. Le métal est maintenu sous exclusion d'oxygène jusqu'à ce qu'il soit refroidi.

A partir de **VOC** et de **Al**, **Ni** et/ou de **Mn**, on peut préparer des alliages de **V** avec un ou plusieurs des autres métaux mentionnés. Pour cela, on ajoute, en l'absence d'oxygène, du **VOC** en quantité désirée au métal ou aux métaux, puis on procède à la fusion. Selon une alternative, l'autre métal peut déjà être fondu avant l'addition de **VOC**.

On peut préparer du vanadium particulièrement pur par addition de **VOC** à du **Mn** fondu, avec formation de leur alliage, puis par décomposition subséquente de l'alliage par chauffage sous vide et vaporisation concomitante du **Mn**.

L'expression "en l'absence d'oxygène" signifie que, par exemple, une couche de laitier inerte est appliquée sur la masse en fusion, couche qui nage sur la masse en fusion et forme une couverture compacte. Une alternative consiste à travailler sous une atmosphère inerte ou sous vide. Dans l'industrie de l'acier, du fer et de l'aluminium avec leurs productions de masse, on travaille plutôt avec du laitier, alors que la préparation des autres alliages et métaux plus précieux se fait plutôt sous gaz inerte ou sous vide. Par rapport à la couche de laitier, le gaz inerte facilite l'échappement de substances gazeuses. Le vide (par exemple, jusqu'à moins de 10 Pa) présente, en outre, l'avantage de permettre d'éviter des températures excessives lors des réactions de décomposition dans lesquelles se forment des substances volatiles ou gazeuses.

Nous aimerions signaler que tous les oxycarbures analysés et décrits ci-dessus sont connus depuis longtemps. Comme de nombreux carbures et nitrures, ils comptent par ailleurs parmi les composés dits non stoechiométriques.

Toutes les indications de quantités et de pourcentages sont rapportées, dans les exemples suivants, à la masse (le poids), à moins qu'une indication différente ne soit fournie pour une valeur donnée. Toutes les expériences ont été effectuées en l'absence d'oxygène. Cette caractéristique est essentielle pour tous les modes de réalisation de l'invention.

#### Revendication 1

- 1 : Procédé de préparation d'un métal pur des 4<sup>e</sup> et 5<sup>e</sup> groupes de transition, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
  - a) on prépare l'oxycarbure correspondant par réaction d'un composé oxygéné en métal avec un gaz contenant un hydrocarbure à au moins 800° C,
  - b) l'oxycarbure obtenu en a) est chauffé à une température d'au moins 1600° C en l'absence d'oxygène.
- 2 : Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de l'étape b est d'au moins 1800° C.
- 3 : Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape b est réalisée par chauffage au plasma.
- 4 : Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal est le Nb ou le Ta, en ce que la température de l'étape a) est d'au moins 1000° C, et en ce que le gaz de l'étape a) est du méthane.
- 5 : Procédé de préparation du V à pureté élevée, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
  - a) on met en contact, en l'absence d'oxygène, du VOC avec du Mn en fusion pour former un alliage VOC-Mn,
  - b) l'alliage obtenu en a) est porté sous vide à une température telle que Mn s'élimine par évaporation.
- 6 : Procédé de préparation d'un alliage de V avec Al, Ni et/ou Mn comprenant la mise en contact, en l'absence d'oxygène, du VOC avec un ou plusieurs des métaux Al, Ni et/ou Mn en fusion.
- 7 : Produit susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 6.
- 8 : Procédé de préparation d'un alliage de V et Al, Ni et/ou Mn avec un ou plusieurs autres métaux

des 4<sup>e</sup> et 5<sup>e</sup> groupes de transition, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) on ajoute, en l'absence d'oxygène, du VOC en quantité désirée au métal ou aux métaux,
- b) on procède à la fusion.

9 : Produit susceptible d'être obtenu selon le procédé de la revendication 8.

10 : Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'autre métal est déjà fondu avant l'addition de VOC.

11 : Produit susceptible d'être obtenu selon le procédé selon la revendication 10.

12 : Procédé de préparation d'acier, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape suivante :

- on ajoute du VOC directement à l'acier fondu en l'absence d'oxygène.

13 : Acier à faible teneur en carbone susceptible d'être obtenu selon le procédé selon la revendication 12.

#### Note au correcteur

D'après T 205/83 : un produit ne devient pas nouveau du fait qu'il est préparé sous une forme plus pure. On ne peut donc pas revendiquer les métaux de pureté élevée en tant que tels.

Il n'est pas possible de revendiquer simplement l'utilisation de VOC dans la production d'acier car dans l'exemple 1 de DI, le carbure comprend quand même 0,8% d'O. Dans l'absolu, c'est un oxycarbure.

On peut faire une demande séparée sur l'utilisation du VOC dans la préparation de ferrovanadium = cela n'est décrit ni dans DI, ni dans DII mais d'après le passage "Selon une alternative ..." 4<sup>e</sup> § de la page 3 de la lettre du client, on peut penser que l'absence d'oxygène n'en est pas une caractéristique essentielle et cette revendication, dans la présente demande mènerait à une non-unité d'invention selon A 82 CBE et Dir. C.III.7.2 et 7.7.

D'après le 3<sup>e</sup> § de la page 3 du client, l'acier obtenu par ce nouveau procédé est connu en ce qui concerne sa concentration en V. Toutefois, il peut être intéressant de revendiquer un acier à faible teneur en carbone.