



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0037343

(51)<sup>7</sup> C22B 59/00; C22B 1/02; C22B 9/10;  
C22B 7/00; B09B 3/00

(13) B

(21) 1-2015-02732

(22) 26/12/2013

(86) PCT/JP2013/084922 26/12/2013

(87) WO/2014/104205 03/07/2014

(30) 2012-283287 26/12/2012 JP; 2013-133415 26/06/2013 JP

(45) 27/11/2023 428

(43) 26/10/2015 331A

(73) PROTERIAL, LTD. (JP)

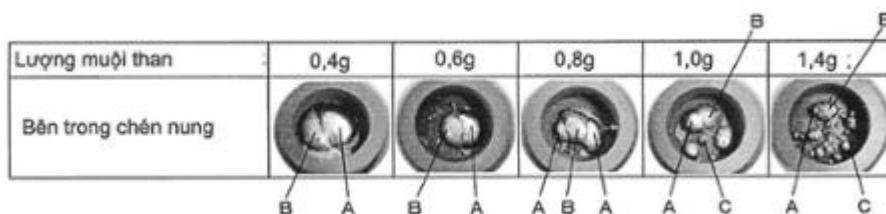
6-36, Toyosu 5-chome, Koto-ku, Tokyo, 135-0061, Japan

(72) MIYAMOTO Yu (JP); HOSHI Hiroyuki (JP); KIKUGAWA Atsushi (JP).

(74) Công ty TNHH T&T INVENMARK Sở hữu trí tuệ Quốc tế (T&T INVENMARK CO., LTD.)

#### (54) PHƯƠNG PHÁP THU HỒI NGUYÊN TỐ ĐẤT HIỂM

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ phôi gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt, phương pháp này có thể được áp dụng trong thực tế do hệ thống tái chế đơn giản và có chi phí thấp. Phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ phôi gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt theo sáng chế là phương tiện để tách, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm ít nhất là bước tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt bằng cách xử lý oxy hóa phôi gia công, tiếp đó chuyển môi trường xử lý thành môi trường trong đó có mặt muối than, và xử lý nhiệt phôi gia công đã xử lý oxy hóa này ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1000°C trong môi trường khí trơ hoặc trong chân không.



### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ phế liệu gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt, như nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B (R là nguyên tố đất hiếm).

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Như đã biết rõ, nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B có đặc tính từ cao và do vậy hiện nay được sử dụng trong các lĩnh vực khác nhau. Trong các nhà máy sản xuất nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B, mỗi ngày có một lượng lớn nam châm được sản xuất ra. Tuy nhiên, với sự gia tăng lượng nam châm sản xuất được, lượng phế liệu nam châm thải ra dưới dạng sản phẩm gia công khuyết tật hoặc sản phẩm tương tự, phế liệu của quá trình gia công nam châm được thải ra dưới dạng phế liệu của quá trình cắt, phế liệu của quá trình mài, hoặc phế liệu tương tự, v.v., trong quá trình sản xuất cũng tăng lên. Cụ thể, với sự giảm trọng lượng và kích thước của thiết bị thông tin, kích thước của nam châm sử dụng trong đó cũng được thu nhỏ, dẫn tới sự tăng tỷ lệ dung sai gia công, và do đó, hiệu suất sản xuất có xu hướng giảm đi theo thời gian. Do đó, thay vì thải bỏ phế liệu nam châm, phế liệu của quá trình gia công nam châm, và phế liệu tương tự thải ra trong quá trình sản xuất, làm thế nào để thu hồi và tái chế các nguyên tố kim loại chứa trong đó, cụ thể là các nguyên tố đất hiếm, là thách thức kỹ thuật quan trọng trong tương lai. Một thách thức cũng quan trọng là làm thế nào để thu hồi các nguyên tố đất hiếm từ các thiết bị điện mà trong đó nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B được sử dụng, v.v., và tái chế chúng dưới dạng tài nguyên có thể tái chế.

Một số phương pháp đã được đề xuất làm phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ phế liệu gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt. Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 đề xuất phương pháp trong đó phế liệu gia công được nung trong môi

trường oxy hóa để chuyển hóa các nguyên tố kim loại chứa trong đó thành oxit, sau đó trộn với nước để tạo thành huyền phù đặc; axit clohydric được bổ sung kết hợp gia nhiệt để hòa tan nguyên tố đất hiếm trong dung dịch; chất kiềm (natri hydroxit, amoniac, kali hydroxit, v.v..) được bổ sung vào dung dịch thu được kết hợp với gia nhiệt, nhờ đó làm kết tủa nguyên tố nhóm sắt đã ngấm chiết vào dung dịch này cùng với nguyên tố đất hiếm; tiếp đó dung dịch này được tách ra khỏi chất không hòa tan và chất kết tủa; và axit oxalic chẳng hạn, được bổ sung vào dung dịch này dưới dạng chất kết tủa để thu hồi nguyên tố đất hiếm ở dạng oxalat. Phương pháp này là đáng chú ý để làm phương pháp cho phép nguyên tố đất hiếm được tách hiệu quả ra khỏi nguyên tố nhóm sắt và được thu hồi. Tuy nhiên, phương pháp này có vấn đề ở chỗ do axit và kiềm được sử dụng trong quá trình, không dễ kiểm soát quá trình, và ngoài ra chi phí thu hồi là cao. Do đó, theo một số khía cạnh, cần phải nói rằng phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 1 là khó áp dụng trong thực tế do hệ thống thu hồi cần phải đơn giản và có chi phí thấp.

Ngoài ra, do phương pháp để không oxy hóa nguyên tố nhóm sắt chứa trong phôi gia công mà chỉ oxy hóa nguyên tố đất hiếm chứa trong phôi này để nhờ đó tách riêng hai nguyên tố này, tài liệu sáng chế 2 đề xuất phương pháp trong đó phôi gia công được nung trong chén nung cacbon. Khác với phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 1, phương pháp này không cần axit hoặc kiềm. Ngoài ra, khi phôi gia công được nung trong chén nung cacbon, về lý thuyết, môi trường trong chén nung được tự điều chỉnh tới áp suất riêng phần của oxy mà ở đó các nguyên tố nhóm sắt không được oxy hóa và chỉ các nguyên tố đất hiếm được oxy hóa. Do đó, phương pháp này có thể có lợi hơn phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 1 ở chỗ đơn giản hơn. Tuy nhiên, khi đặt vấn đề là liệu môi trường trong chén nung cacbon có được tự điều chỉnh tới áp suất riêng phần oxy định trước chỉ bằng cách nung phôi gia công trong chén nung, nhờ đó các nguyên tố đất hiếm có thể được tách ra khỏi các nguyên tố nhóm sắt hay không, thực tế không nhất thiết là như vậy. Tài liệu sáng chế 2 đề xuất

ràng tốt hơn nếu hàm lượng oxy của môi trường trong chén nung nằm trong khoảng từ 1ppm đến 1%, nhưng về cơ bản không cần thao tác bên ngoài để điều chỉnh môi trường này. Tuy nhiên, theo nghiên cứu của các tác giả sáng chế, ít nhất trong trường hợp hàm lượng oxy nhỏ hơn 1ppm, các nguyên tố đất hiếm không thể tách được ra khỏi các nguyên tố nhóm sắt. Do đó, ngay cả khi về lý thuyết có thể là khi phối gia công được nung trong chén nung cacbon, môi trường trong chén nung được tự điều chỉnh tới áp suất riêng phần của oxy mà ở đó các nguyên tố nhóm sắt không được oxy hóa và chỉ các nguyên tố đất hiếm được oxy hóa, trong thực tế, bên trong của chén nung cần được điều chỉnh tới môi trường có hàm lượng oxy lớn hơn hoặc bằng 1ppm. Sự điều chỉnh này có thể đạt được bằng cách đưa khí trơ có hàm lượng oxy lớn hơn hoặc bằng 1ppm vào chén nung cũng giống như được mô tả trong tài liệu sáng chế 2. Tuy nhiên, trong trường hợp khí argon, khí này được sử dụng rộng rãi làm khí trơ công nghiệp, hàm lượng oxy của nó thường nhỏ hơn hoặc bằng 0,5ppm. Do đó, để đưa khí argon có hàm lượng oxy lớn hơn hoặc bằng 1ppm vào chén nung, khí argon được sử dụng rộng rãi này không thể được sử dụng trực tiếp, và đặc biệt là cần tăng hàm lượng oxy trước khi sử dụng. Do đó, mặc dù phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 có vẻ đơn giản, nhưng thực tế là không đơn giản. Cần phải nói rằng giống như phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 1, theo một số khía cạnh, phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 là khó áp dụng trong thực tế do hệ thống tái chế cần phải đơn giản và có chi phí thấp.

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-2009-249674

Tài liệu sáng chế 2: WO 2010/098381

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ phối gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt,

phương pháp này có thể sử dụng trong thực tế do hệ thống tái chế đơn giản và có chi phí thấp.

Dựa trên các vấn đề trên, tác giả sáng chế đã thực hiện nghiên cứu sâu rộng. Do đó, tác giả sáng chế đã phát hiện được rằng khi nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B được xử lý oxy hóa, và tiếp đó môi trường xử lý được chuyển thành môi trường trong đó có mặt muội than, sau đó xử lý nhiệt nam châm đã được xử lý oxy hóa ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1000°C trong môi trường khí trơ hoặc trong chân không, nguyên tố đất hiếm chứa trong nam châm có thể được tách ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt và được thu hồi.

Phương pháp như được xác định trong điểm yêu cầu bảo hộ 3, khác biệt ở chỗ, trong phương pháp theo điểm yêu cầu bảo hộ 1, ít nhất một phần phôi gia công ở dạng hạt hoặc dạng bột có cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 500 $\mu$ m.

Phương pháp như được xác định trong điểm yêu cầu bảo hộ 4, khác biệt ở chỗ, trong phương pháp theo điểm yêu cầu bảo hộ 1, phôi gia công có hàm lượng nguyên tố nhóm sắt lớn hơn hoặc bằng 30% khối lượng.

Phương pháp như được xác định trong điểm yêu cầu bảo hộ 5, khác biệt ở chỗ, trong phương pháp theo điểm yêu cầu bảo hộ 1, phôi gia công là nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B.

**Hiệu quả của sáng chế**

Theo sáng chế, phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ phôi gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt có thể sử dụng trong thực tế do hệ thống tái chế đơn giản và có chi phí thấp được đề xuất.

### **Mô tả vắn tắt các hình vẽ**

Fig.1 là các ảnh chụp thể hiện phần bên trong của chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt trong Ví dụ 1 (trừ trường hợp trong đó lượng muội than bằng 0,4g, lượng muội than dư trong chén nung đã được

loại bỏ).

Fig.2 là các ảnh chụp thể hiện mặt cắt ngang của chất A và chất B và cả mặt cắt ngang của chất C, các chất này có mặt trong chén nung ở lượng muối than bằng 1,4g.

Fig.3 là ảnh chụp thể hiện phần bên trong của chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt trong Ví dụ 4.

Fig.4 là ảnh chụp thể hiện mặt cắt ngang của khối chất có mặt trong chén nung.

Fig.5 là các ảnh chụp thể hiện sự xuất hiện khối cầu và sự xuất hiện chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu, cả hai chất này tạo thành khối chất trong chén nung.

Fig.6 là các ảnh chụp thể hiện phần bên trong của chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt trong Ví dụ 6 (lượng muối than dư trong chén nung đã được loại bỏ).

Fig.7 là ảnh chụp thể hiện phần bên trong của chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt trong Ví dụ 7 (lượng muối than dư trong chén nung đã được loại bỏ).

Fig.8 là các ảnh chụp của các sản phẩm, mỗi sản phẩm được thu hồi từ bên trong của chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt trong Ví dụ 9.

Fig.9 là các ảnh chụp thể hiện phần bên trong của chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt trong Ví dụ 10.

Fig.10 là đồ thị thể hiện kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các hạt riêng biệt tạo thành một khối chất đơn được thu hồi từ bên trong của chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt ở mỗi nhiệt độ, phé liệu của quá trình gia công nam châm đã xử lý oxy hóa trước khi xử lý nhiệt, và oxit của các nguyên tố đất hiếm thu được trong Ví dụ 1.

Fig.11 thể hiện ảnh chụp hiển vi điện tử quét (SEM) mặt cắt ngang của hạt riêng biệt tạo thành khối chất đơn ở nhiệt độ xử lý nhiệt bằng 1000°C.

Fig.12 là ảnh chụp thể hiện phần bên trong của chén nung cacbon được làm

nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt trong Ví dụ so sánh 1.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ phôi gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt theo sáng chế, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm ít nhất là bước tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt bằng cách xử lý oxy hóa phôi gia công, tiếp đó chuyển môi trường xử lý thành môi trường trong đó có mặt muội than, và xử lý nhiệt phôi gia công đã xử lý oxy hóa này ở nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn 1000°C trong môi trường khí trơ hoặc trong chân không.

Phôi gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt mà phương pháp theo sáng chế được sử dụng là không bị giới hạn cụ thể, miễn là phôi này chứa nguyên tố đất hiếm như Nd, Pr, Dy, Tb, hoặc Sm, và nguyên tố nhóm sắt như Fe, Co, hoặc Ni. Ngoài nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt, phôi này cũng có thể chứa các nguyên tố bổ sung như bo. Ví dụ cụ thể về chúng bao gồm nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B. Tuy nhiên, phương pháp theo sáng chế là đặc biệt thích hợp để sử dụng cho phôi gia công có hàm lượng nguyên tố nhóm sắt lớn hơn hoặc bằng 30% khối lượng (ví dụ, trong trường hợp nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B, hàm lượng nguyên tố nhóm sắt của nó thường nằm trong khoảng từ 60% khối lượng đến 82% khối lượng). Kích thước hoặc dạng của phôi gia công là không bị giới hạn cụ thể. Trong trường hợp phôi gia công là nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B, phôi này có thể là phế liệu nam châm, phế liệu của quá trình gia công nam châm, hoặc phế liệu tương tự thải ra trong quá trình sản xuất. Để xử lý oxy hóa phôi gia công ở mức đủ, tốt hơn nếu phôi gia công ở dạng hạt hoặc dạng bột có cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 500µm (ví dụ, để dễ chuẩn bị, tốt hơn nếu giới hạn dưới của cỡ hạt là 1µm). Tuy nhiên, toàn bộ phôi gia công không nhất thiết phải ở dạng hạt hoặc dạng bột như vậy, và có thể chỉ một phần phôi gia công ở dạng hạt hoặc dạng bột.

Trước hết, trong phương pháp theo sáng chế, quá trình xử lý oxy hóa phôi gia

công nhằm để chuyển hóa nguyên tố đất hiếm chứa trong phôi gia công thành oxit. Khác với phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2, nhờ xử lý oxy hóa phôi gia công, không chỉ nguyên tố đất hiếm mà cả nguyên tố nhóm sắt chứa trong phôi gia công có thể được chuyển hóa thành oxit. Quá trình xử lý oxy hóa phôi gia công có thể được thực hiện dễ dàng bằng cách xử lý nhiệt hoặc nung phôi gia công trong môi trường chứa oxy. Môi trường chứa oxy có thể là môi trường không khí. Trong trường hợp phôi gia công được xử lý nhiệt, quá trình xử lý nhiệt có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến 1000°C trong thời gian từ 1 giờ đến 5 giờ chẳng hạn. Trong trường hợp phôi gia công được nung, quá trình nung có thể được thực hiện bằng cách tự bốc cháy hoặc môi lửa chẳng hạn. Ngoài ra, quá trình xử lý oxy hóa phôi gia công cũng có thể được thực hiện bằng cách xử lý kiềm, trong đó quá trình xử lý oxy hóa phôi gia công xảy ra trong dung dịch kiềm trong nước. Ví dụ về chất kiềm có thể được sử dụng để xử lý kiềm bao gồm natri hydroxit, kali hydroxit, natri hydro carbonat, natri carbonat, và amoniac. Ngoài ra, nồng độ dung dịch kiềm trong nước có thể nằm trong khoảng từ 0,1mol/l đến 10mol/l. Nhiệt độ xử lý có thể nằm trong khoảng từ 60°C đến 150°C, nhưng tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 100°C để làm tăng hiệu quả xử lý oxy hóa, và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 130°C để làm tăng hơn nữa độ an toàn. Thời gian xử lý có thể nằm trong khoảng từ 30 phút đến 10 giờ. Quá trình xử lý oxy hóa phôi gia công có thể được thực hiện bằng một phương pháp duy nhất hoặc cũng có thể được thực hiện bằng cách kết hợp nhiều phương pháp. Do xử lý oxy hóa phôi gia công theo cách này, nồng độ mol của oxy chứa trong phôi gia công sẽ cao gấp 1,5 lần đến trên 1,5 lần nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm, nhờ đó nguyên tố đất hiếm có thể được chuyển hóa thành oxit một cách đáng tin cậy hơn. Tốt hơn nếu nhờ xử lý oxy hóa, nồng độ mol của oxy chứa trong phôi gia công cao gấp 2,0 lần hoặc trên 2,0 lần nồng độ mol của nguyên tố đất hiếm. Ngoài ra, tốt hơn nếu quá trình xử lý oxy hóa phôi gia công được thực hiện khi không có mặt cacbon. Điều này là do khi quá trình xử lý oxy hóa phôi gia công được thực hiện khi có mặt cacbon, nguyên tố đất hiếm chứa trong

phôi gia công có thể có phản ứng hóa học không mong muốn với cacbon, bằng cách đó sẽ ức chế quá trình chuyển hóa cần thiết thành oxit (do đó, thuật ngữ “không có mặt cacbon” ở đây để chỉ không có mặt cacbon gây ra phản ứng hóa học đủ để ức chế quá trình chuyển hóa nguyên tố đất hiếm chứa trong phôi gia công thành oxit).

Tiếp theo, phôi gia công đã xử lý oxy hóa được chuyển vào môi trường có mặt muội than, và được xử lý nhiệt ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng  $1000^{\circ}\text{C}$  trong môi trường khí trơ hoặc trong chân không, nhờ đó nguyên tố đất hiếm có thể được tách ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt. Điều này dựa trên hiện tượng sau đây được phát hiện bởi các tác giả sáng chế. Khi phôi gia công đã xử lý oxy hóa được xử lý nhiệt ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng  $1000^{\circ}\text{C}$  trong khi cung cấp muội than, oxit của nguyên tố đất hiếm chứa trong phôi gia công đã xử lý oxy hóa vẫn ở dạng oxit. Trong khi đó, nguyên tố nhóm sắt hòa tan cacbon có nguồn gốc từ muội than để tạo thành hợp kim, và oxit của nguyên tố nhóm sắt được khử bằng cacbon có nguồn gốc từ muội than và tiếp đó hòa tan cacbon để tạo thành hợp kim. Do đó, oxit của nguyên tố đất hiếm và hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon tồn tại độc lập với nhau. Do đó, vai trò của cacbon hoàn toàn khác với vai trò của nó trong phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2, trong đó cacbon được sử dụng để chỉ oxy hóa nguyên tố đất hiếm mà không oxy hóa nguyên tố nhóm sắt chứa trong phôi gia công. Lý do mà nhiệt độ xử lý nhiệt được chỉ rõ là lớn hơn hoặc bằng  $1000^{\circ}\text{C}$  là khi nhiệt độ nhỏ hơn  $1000^{\circ}\text{C}$ , quá trình tạo hợp kim của nguyên tố nhóm sắt với cacbon hoặc quá trình khử oxit của nguyên tố nhóm sắt bằng cacbon không xảy ra một cách đầy đủ. Do đó, oxit của nguyên tố đất hiếm và hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon ít có khả năng có mặt độc lập với nhau làm cho khó tách hai nguyên tố này. Tốt hơn nếu nhiệt độ xử lý nhiệt lớn hơn hoặc bằng  $1300^{\circ}\text{C}$ , tốt hơn nữa là lớn hơn bằng bằng  $1350^{\circ}\text{C}$ , và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng  $1400^{\circ}\text{C}$ . Trong trường hợp nhiệt độ xử lý nhiệt lớn hơn hoặc bằng  $1300^{\circ}\text{C}$ , oxit của nguyên tố đất hiếm và hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon nóng chảy mà không trộn lẫn với nhau do tương hợp, nhờ đó chúng có thể được tách dưới dạng các

chất nóng chảy độc lập. Bất ngờ là xét về chi phí năng lượng, tốt hơn nếu giới hạn trên của nhiệt độ xử lý nhiệt là  $1700^{\circ}\text{C}$ , tốt hơn nữa là  $1650^{\circ}\text{C}$ , và còn tốt hơn nữa là  $1600^{\circ}\text{C}$ . Thời gian xử lý nhiệt thích hợp là từ 1 phút đến 3 giờ. Trong phương pháp theo sáng chế, muội than được sử dụng làm nguồn cung cấp cacbon cho phôi gia công đã xử lý oxy hóa là các hạt cacbon mịn có cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 1nm đến 500nm. Nó thường ở dạng bột tạo bởi các hạt kết tập bằng cách kết tập các hạt mịn và có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 1 $\mu\text{m}$  đến 1mm, trong đó các hạt mịn riêng biệt được làm nóng chảy với nhau theo mạch thẳng hoặc mạch nhánh phức tạp không đều. Ví dụ cụ thể về muội than bao gồm muội lò được sản xuất bằng quy trình đốt cháy dầu nguyên liệu trong lò, mồ hóng máng được sản xuất bằng quy trình đốt khí tự nhiên trong máng, muội axetylen được sản xuất bằng quy trình phân hủy nhiệt khí axetylen, và muội nhiệt phân được sản xuất bằng quy trình phân hủy nhiệt. Chúng có thể là các sản phẩm có bán trên thị trường. Chúng có thể được sử dụng một mình, và cũng có thể sử dụng kết hợp hai hoặc nhiều loại. Ngoài ra, nhằm mục đích ngăn ngừa sự tạo bụi hoặc tăng khả năng xử lý, v.v., muội than cũng có thể là các hạt ở dạng hạt có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 300 $\mu\text{m}$  đến 3mm. Lượng muội than được sử dụng còn phụ thuộc vào mức độ oxy hóa của nguyên tố nhóm sắt chứa trong phôi gia công nhờ xử lý oxy hóa trước đó, nhưng tốt hơn nếu lượng này tính theo tỷ lệ mol là gấp 0,5 lần hoặc trên 0,5 lần so với lượng nguyên tố nhóm sắt chứa trong phôi gia công, còn tốt hơn nữa là gấp 1,0 lần hoặc trên 1,0 lần, và còn tốt hơn nữa là gấp 1,5 lần hoặc trên 1,5 lần. Bằng cách điều chỉnh lượng muội than sử dụng gấp 1,5 lần hoặc trên 1,5 lần so với lượng nguyên tố nhóm sắt chứa trong phôi gia công tính theo tỷ lệ mol, ngay cả khi nguyên tố nhóm sắt chứa trong phôi gia công được chuyển hóa hoàn toàn thành oxit bằng cách xử lý oxy hóa, oxit này có thể được khử một cách đáng tin cậy, cho phép tạo hợp kim với cacbon. Bất ngờ là giới hạn trên của lượng muội than được sử dụng là không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ, ngay cả khi lượng muội than dư được sử dụng, như lượng tính theo tỷ lệ mol gấp 10 lần hoặc trên 10 lần so với lượng nguyên tố nhóm sắt chứa trong phôi

gia công tính, muội than chưa tiêu thụ không ảnh hưởng bất lợi đến khả năng tách giữa nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt (điều này có thể một phần là do muội than thường ở trạng thái kết tập trong đó các hạt mịn riêng biệt được nóng chảy với nhau như nêu trên, và do đó chứa một lượng lớn không khí và có tỷ trọng thấp, dẫn đến khả năng phản ứng êm dịu). Muội than chưa tiêu thụ có thể được thu hồi và tái sử dụng. Đây là một trong số các ưu điểm của sáng chế. Quá trình xử lý nhiệt phôi gia công đã xử lý oxy hóa khi có mặt muội than có thể được thực hiện với phôi gia công đã xử lý oxy hóa và muội than được cho vào đồ chứa xử lý. Phương pháp đưa phôi gia công đã xử lý oxy hóa và muội than vào đồ chứa xử lý là không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ về chúng là phương pháp trong đó hỗn hợp chuẩn bị trước của phôi gia công đã xử lý oxy hóa và muội than (hỗn hợp này có thể là hỗn hợp đơn giản, hoặc cũng có thể được ép thành dạng bánh) được cho vào đồ chứa xử lý. Muội than cũng có thể trước hết được cho vào đồ chứa xử lý để phủ ít nhất mặt đáy của đồ chứa, và tiếp đó phôi gia công đã xử lý oxy hóa hoặc hỗn hợp của phôi gia công đã xử lý oxy hóa và muội than được cho vào trong đó. Bằng cách sử dụng phương pháp này, ngay cả khi đồ chứa xử lý làm bằng vật liệu phản ứng với phôi gia công đã xử lý oxy hóa khi xử lý nhiệt, do đồ chứa xử lý có thể được ngăn không cho tiếp xúc trực tiếp với phôi gia công đã xử lý oxy hóa nên có thể tránh được phản ứng này. Do đó, vật liệu để làm đồ chứa xử lý có thể được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế là không bị giới hạn cụ thể. Ngoài chén nung cacbon được sử dụng trong phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2, cũng có thể sử dụng đồ chứa xử lý không chứa cacbon, như chén nung gốm làm bằng oxit kim loại bao gồm nhôm oxit, magie oxit, canxi oxit, v.v., hoặc silic oxit (đồ chứa này có thể làm bằng một vật liệu duy nhất hoặc cũng có thể được làm bằng nhiều vật liệu). Bất ngờ là trong trường hợp chén nung cacbon được sử dụng làm đồ chứa xử lý, chén nung cacbon cũng có thể được mong đợi dùng làm nguồn cung cấp cacbon cho phôi gia công đã xử lý oxy hóa. Trong phương pháp theo sáng chế, lý do quá trình xử lý nhiệt phôi gia công đã xử lý oxy hóa được thực hiện trong môi trường khí trơ hoặc trong

chân không là khi quá trình xử lý nhiệt được thực hiện trong môi trường chứa oxy như môi trường không khí, oxy trong môi trường có thể phản ứng với muội than để tạo ra cacbon dioxit, ngăn ngừa muội than dùng làm nguồn cung cấp cacbon hiệu quả cho phôi gia công đã xử lý oxy hóa. Ngoài ra, trong trường hợp vẫn còn muội than chưa tiêu thụ trong quá trình xử lý nhiệt, cấu trúc nêu trên cho phép thu hồi và tái sử dụng muội than dư trong đồ chứa xử lý sau khi xử lý nhiệt. Nếu quá trình xử lý nhiệt được thực hiện trong môi trường chứa oxy, muội than dư trong đồ chứa xử lý sẽ phản ứng với oxy trong môi trường để tạo thành cacbon dioxit và được tháo ra khỏi đồ chứa xử lý. Do vậy, không thể thu hồi muội than dư được nữa. Môi trường khí trơ có thể được tạo ra bằng cách sử dụng khí argon, khí heli, khí nitơ, v.v.. Tốt hơn nếu hàm lượng oxy của nó nhỏ hơn 1ppm. Ngoài ra, tốt hơn nếu độ chân không nhỏ hơn 1000Pa.

Nếu phôi gia công đã xử lý oxy hóa được xử lý nhiệt khi có mặt muội than và tiếp đó làm nguội, tùy thuộc vào sự khác nhau về phương pháp xử lý oxy hóa phôi gia công, sự khác nhau về nhiệt độ hoặc thời gian xử lý nhiệt phôi gia công đã xử lý oxy hóa, sự khác nhau về lượng muội than cung cấp, v.v., các sản phẩm sau sẽ có mặt trong đồ chứa xử lý: hai loại chất có mặt độc lập nhưng gắn chặt với nhau, khối chất đơn có chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu của nó và dễ dàng rụng ra khi có tác động vật lý, bột với các hạt riêng rẽ có chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu của nó và dễ dàng rụng ra khi có tác động vật lý, hoặc khối chất đơn tạo bởi các hạt thô liên kết với nhau. Oxit của nguyên tố đất hiếm có thể được thu hồi dưới dạng một trong số hai loại chất tồn tại độc lập nhưng gắn chặt với nhau, hoặc dưới dạng chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu và tạo thành khối chất đơn hoặc các hạt bột riêng rẽ. Các dạng này thường được thấy trong trường hợp nhiệt độ xử lý nhiệt lớn hơn hoặc bằng 1300°C. Bất ngờ là chất còn lại trong hai loại chất tồn tại độc lập nhưng gắn chặt với nhau và khối cầu tạo thành khối chất đơn hoặc các hạt bột riêng rẽ là hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon. Ngoài ra, trong trường hợp nhiệt độ xử lý nhiệt nhỏ hơn 1300°C, khối chất đơn tạo bởi các hạt thô liên kết với nhau thường thu được dưới dạng

sản phẩm. Các hạt riêng rẽ tạo thành khối chất này có cấu trúc hai pha, và một pha trong số chúng là oxit của nguyên tố đất hiếm, trong khi pha còn lại là hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon. Do đó, khi các hạt riêng rẽ tạo thành khối chất này được nghiền tới cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng  $5\mu\text{m}$  chẳng hạn (tốt hơn nếu mức độ nghiền nhỏ hơn hoặc bằng  $3\mu\text{m}$ , tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng  $1\mu\text{m}$ ; giới hạn dưới là  $0,1\mu\text{m}$ ) và bột của pha hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon được tách bằng phương pháp từ thì bột của pha oxit của nguyên tố đất hiếm có thể được thu hồi. Ngoài ra, khi khối chất này được làm nóng chảy bằng cách xử lý nhiệt ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng  $1300^\circ\text{C}$  trong môi trường khí trơ hoặc trong chân không, oxit của nguyên tố đất hiếm có thể được thu hồi dưới dạng một trong số hai loại chất tồn tại độc lập nhưng gắn chặt với nhau. Oxit của nguyên tố đất hiếm được thu hồi có thể được khử bằng cách điện phân muối nóng chảy chẳng hạn, và do đó được chuyển hóa thành kim loại đất hiếm. Trong trường hợp có muội than dư trong đồ chứa xử lý sau khi xử lý nhiệt, khối chất và muội than có mặt trong đồ chứa xử lý có thể được tách dễ dàng khỏi nhau bằng phương pháp từ hoặc bằng cách sử dụng rây. Muội than tách ra có thể được thu hồi và tái sử dụng như nêu trên.

Dạng sản phẩm thu được bằng quá trình xử lý nhiệt phi gia công đã xử lý oxy hóa khi có mặt muội than cũng thay đổi phụ thuộc vào sự khác nhau về cỡ hạt của muội than. Ví dụ, trong trường hợp nhiệt độ xử lý nhiệt bằng hoặc lớn hơn  $1300^\circ\text{C}$ , nếu cỡ hạt của muội than là lớn (ví dụ, nếu cỡ hạt lớn hơn  $500\mu\text{m}$ ), sản phẩm có xu hướng là hai loại chất tồn tại độc lập nhưng gắn chặt với nhau, và oxit của nguyên tố đất hiếm có thể được thu hồi dưới dạng một trong số hai loại chất (chất còn lại trong hai loại chất này là hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon). Với sự giảm cỡ hạt của muội than, sản phẩm có xu hướng là khối chất đơn có chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu của nó và dễ dàng rụng ra khi có tác động vật lý, và oxit của nguyên tố đất hiếm có thể được thu hồi dưới dạng chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu và tạo thành khối chất đơn (khối cầu là hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon). Nếu cỡ hạt của

muội than là nhỏ (ví dụ, nếu cỡ hạt nhỏ hơn  $125\mu\text{m}$ ), sản phẩm có xu hướng ở dạng bột với các hạt riêng rẽ có chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu của nó và dễ dàng rụng ra khi có tác động vật lý, và oxit của nguyên tố đất hiếm có thể được thu hồi dưới dạng chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu và tạo thành các hạt bột riêng rẽ (khối cầu là hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon). Tương tự, không phụ thuộc vào cỡ hạt của muội than, oxit của nguyên tố đất hiếm có thể được tách ra khỏi hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon. Do đó, hạt muội than có thể có cỡ hạt bất kỳ, ví dụ về chúng bao gồm các hạt cacbon mịn có cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 1nm đến 500nm, các hạt kết tập được tạo ra bằng cách kết hợp các hạt mịn và có cỡ hạt nằm trong khoảng từ  $1\mu\text{m}$  đến 1mm, và các hạt ở dạng có cỡ hạt nằm trong khoảng từ  $300\mu\text{m}$  đến 3mm. Tuy nhiên, để dễ tách oxit của nguyên tố đất hiếm ra khỏi hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon, tốt hơn nếu sản phẩm là hai loại chất tồn tại độc lập nhưng gắn chặt với nhau hoặc là khối chất đơn. Do đó, tốt hơn nếu cỡ hạt của muội than là lớn chứ không phải nhỏ, và cụ thể là cỡ hạt lớn hơn hoặc bằng  $125\mu\text{m}$  là được ưu tiên. Do đó, tốt hơn nếu muội than chứa các hạt có cỡ hạt lớn hơn hoặc bằng  $125\mu\text{m}$ . Tỷ lệ các hạt có cỡ hạt lớn hơn hoặc bằng  $125\mu\text{m}$  chứa trong muội than là lớn hơn hoặc bằng 85%, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 90%, và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 95%. Ngoài ra, tốt hơn nữa nếu muội than chứa các hạt có cỡ hạt lớn hơn hoặc bằng  $300\mu\text{m}$ , còn tốt hơn nữa là các hạt có cỡ hạt lớn hơn hoặc bằng  $500\mu\text{m}$ . Thông tin chi tiết không nhất thiết phải rõ ràng nhưng có thể là như sau. Trong trường hợp nhiệt độ xử lý nhiệt là lớn hơn hoặc bằng  $1300^\circ\text{C}$ , ví dụ, nếu muội than có cỡ hạt lớn được sử dụng, chất nóng chảy là oxit của nguyên tố đất hiếm và chất nóng chảy là hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon được tạo ra trong quá trình xử lý nhiệt đều có kích thước lớn, và do đó hai chất này có thể được tách ra dễ dàng.

Trong trường hợp phối gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế chứa bo làm nguyên tố bổ sung, như trong trường hợp nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B, bo trong oxit của

nguyên tố đất hiếm được thu hồi bằng cách tách từ hợp kim của nguyên tố nhóm sắt và cacbon bằng phương pháp theo sáng chế. Nếu oxit chứa bo của nguyên tố đất hiếm này được khử bằng cách điện phân muối nóng chảy bằng cách sử dụng thành phần muối nóng chảy chứa flo, bo chứa trong oxit của nguyên tố đất hiếm có thể phản ứng với flo để tạo ra bo florua có hại. Do đó, trong trường hợp này, tốt hơn nếu làm giảm tiếp hàm lượng bo của oxit của nguyên tố đất hiếm. Hàm lượng bo của oxit chứa bo của nguyên tố đất hiếm có thể giảm đi, ví dụ, bằng cách xử lý nhiệt oxit chứa bo của nguyên tố đất hiếm cùng với carbonat của kim loại kiềm (lithi carbonat, natri carbonat, kali carbonat, v.v..) hoặc oxit của kim loại kiềm khi có mặt cacbon chẳng hạn. Quá trình xử lý nhiệt khi có mặt cacbon có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1300°C đến 1600°C bằng cách sử dụng graphit (than chì), than gỗ, than cốc, than đá, kim cương, muội than, hoặc chất tương tự làm nguồn cung cấp cacbon chẳng hạn. Thời gian xử lý nhiệt thích hợp là từ 30 phút đến 5 giờ chẳng hạn. Có lợi nếu sử dụng chén nung cacbon trong quá trình xử lý nhiệt, do chén nung cacbon được dùng làm đồ chứa xử lý và còn là nguồn cung cấp cacbon từ bề mặt của nó (không cần nói rằng điều này ngăn cản việc bổ sung thêm nguồn cung cấp cacbon khác). Lượng carbonat hoặc oxit của kim loại kiềm được sử dụng có thể nằm trong khoảng từ 0,1 phần trọng lượng đến 2 phần trọng lượng cho một phần trọng lượng oxit chứa bo của nguyên tố đất hiếm chẳng hạn.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dựa vào các ví dụ. Tuy nhiên, sáng chế không được hiểu là chỉ giới hạn ở phần mô tả sau đây.

#### **Ví dụ 1**

Phế liệu của quá trình gia công nam châm có cỡ hạt khoảng 10µm được tạo ra trong quá trình sản xuất nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B (được bảo quản trong nước trong 7 ngày để ngăn hiện tượng tự bốc cháy) được loại nước bằng cách lọc hút,

và tiếp đó đốt cháy trong môi trường không khí để nung phế liệu này, nhờ đó thực hiện quá trình xử lý oxy hóa. Bảng 1 thể hiện kết quả phân tích ICP (thiết bị được sử dụng: ICPV-1017 là sản phẩm của Shimadzu Corporation, như sau đây) và kết quả phân tích khí đối với phế liệu của quá trình gia công nam châm được xử lý oxy hóa theo cách này (thiết bị được sử dụng: EMGA-550W là sản phẩm của HORIBA Ltd.). Nồng độ mol của oxy chứa trong phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa cao gấp 7,6 lần nồng độ mol của các nguyên tố đất hiếm.

Bảng 1

| Fe   | Nd   | Pr  | Dy  | B    | Al   | Si   | Na   | C    | O    |
|------|------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| 49,2 | 16,4 | 4,1 | 2,9 | 0,76 | 0,17 | 0,04 | 0,02 | 0,52 | 19,5 |

(đơn vị: % khối lượng)

Tiếp theo, 5,00g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa được trộn với muội than (0,4g, 0,6g, 0,8g, 1,0g, và 1,4g) (muội lò, sản phẩm của Tokai Carbon Co., Ltd.: dạng bột, tỷ lệ các hạt có cỡ hạt lớn hơn hoặc bằng 300 $\mu$ m là 95% và tỷ lệ các hạt có cỡ hạt lớn hơn hoặc bằng 125 $\mu$ m là 98%) được cho vào chén nung cacbon (làm bằng than chì) có kích thước đường kính ngoài 35mm  $\times$  chiều cao 15mm  $\times$  chiều dày 5mm, và tiếp đó được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon công nghiệp (hàm lượng oxy: 0,2ppm, tốc độ dòng: 5l/phút) ở nhiệt độ 1450°C trong 1 giờ. Sau đó, chén nung cacbon được làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng. Fig.1 thể hiện phần bên trong của mỗi chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt (trừ trường hợp trong đó lượng muội than là 0,4g có lượng muội than dư trong chén nung sau khi xử lý nhiệt, nhưng muội than có mặt trong chén nung đã được loại bỏ trên Fig.1). Như đã thấy rõ từ Fig.1, ở lượng muội than bất kỳ bằng 0,4g, 0,6g, 0,8g, 1,0g, và 1,4g, hai loại chất A và B xuất hiện độc lập với nhau nhưng gắn chặt với nhau trong chén nung và bám vào chén nung. Ở lượng muội than bằng 1,0g và 1,4g, ngoài hai loại chất A và B, khối chất đơn C cũng có mặt nhưng không bám vào chén nung. Khối chất C tạo bởi khối cầu và chất bám trên bề mặt khối cầu, chất này dễ dàng rụng ra khi tán bằng trục nghiền. Fig.2 thể hiện mặt cắt ngang

của chất A và chất B và cả mặt cắt ngang của chất C có mặt trong chén nung ở lượng muối than bằng 1,4g. Ngoài ra, bảng 2 thể hiện kết quả phân tích SEM-EDX (thiết bị được sử dụng: S800 là sản phẩm của Hitachi High-Technologies Corporation) của chất A và chất B ở lượng muối than bằng 0,4g, 0,6g, 0,8g, và 1,0g, và của khối cầu và chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu, cả hai chất này tạo thành chất C ở lượng muối than bằng 1,4g (tỷ lệ mol trong bảng 2 để chỉ tỷ lệ mol của muối than so với sắt chứa trong phế liệu của quá trình gia công nam châm). Như thấy rõ từ bảng 2, thành phần chính của chất A và khối cầu tạo thành chất C là sắt, trong khi thành phần chính của chất B và chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu và tạo thành chất C là các nguyên tố đất hiếm. Điều này cho thấy rằng các nguyên tố đất hiếm được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt (để khẳng định, phân tích nhiễu xạ tia X được thực hiện riêng rẽ bằng cách sử dụng mẫu chuẩn (thiết bị được sử dụng: D8 ADVANCE là sản phẩm của Bruker AXS) để khẳng định rằng các nguyên tố đất hiếm là oxit. Bất ngờ là ngay cả ở lượng muối than bằng 0,4g hoặc 0,6g, lượng này theo tỷ lệ mol là nhỏ hơn 1,5 lần so với lượng sắt chứa trong phế liệu của quá trình gia công nam châm, các nguyên tố đất hiếm có thể được tách ra khỏi sắt. Điều này có thể là do sắt chứa trong phế liệu của quá trình gia công nam châm không được chuyển hóa hoàn toàn thành oxit bằng cách xử lý oxy hóa trong thử nghiệm này, hoặc do chén nung cacbon được sử dụng làm đồ chứa xử lý có chức năng làm nguồn cung cấp cacbon. Ngoài ra, ngay cả ở lượng muối than bằng 1,0g hoặc 1,4g, lượng này theo tỷ lệ mol là gấp 1,5 lần so với lượng sắt chứa trong phế liệu của quá trình gia công nam châm, các nguyên tố đất hiếm có thể được tách ra khỏi sắt. Điều này cho thấy rằng ngay cả khi lượng muối than dư được sử dụng, muối than chưa tiêu thụ không ảnh hưởng bất lợi đến khả năng tách giữa các nguyên tố đất hiếm và sắt.

Bảng 2

| Lượng muối than<br>(Tỷ lệ mol) |                      | Fe   | Nd   | Pr   | Dy   | Al  | C    | O    |
|--------------------------------|----------------------|------|------|------|------|-----|------|------|
| 0,4g (0,76)                    | Chất A               | 92,5 | -    | -    | -    | -   | 7,5  | -    |
|                                | Chất B               | -    | 59,2 | 17,1 | 11,7 | 0,4 | -    | 11,6 |
| 0,6g (1,14)                    | Chất A               | 87,9 | -    | -    | -    | -   | 12,1 | -    |
|                                | Chất B               | -    | 58,0 | 17,1 | 12,1 | 0,6 | -    | 12,2 |
| 0,8g (1,51)                    | Chất A               | 92,8 | -    | -    | -    | -   | 7,2  | -    |
|                                | Chất B               | -    | 59,5 | 16,6 | 12,8 | 0,7 | -    | 10,5 |
| 1,0g (1,89)                    | Chất A               | 93,3 | -    | -    | -    | -   | 6,7  | -    |
|                                | Chất B               | -    | 58,7 | 18,2 | 11,9 | 0,4 | -    | 10,9 |
| 1,4g (2,65)                    | Chất C: khối cầu     | 86,1 | -    | -    | -    | -   | 13,9 | -    |
|                                | Chất C:<br>Chất dính | -    | 58,2 | 17,2 | 13,2 | 0,5 | -    | 11,0 |

(đơn vị: % khối lượng: thấp hơn giới hạn phát hiện)

## Ví dụ 2

Theo cách giống như trong Ví dụ 1, 5,00g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa được trộn với muối than (0,6g, 0,8g, và 1,0g) (muối lò là sản phẩm của Tokai Carbon Co., Ltd.), cho vào chén nung nhôm oxit có kích thước đường kính ngoài 45mm × chiều cao 36mm × chiều dày 2,5mm, và tiếp đó được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon công nghiệp ở nhiệt độ 1450°C trong 1 giờ. Sau đó, chén nung nhôm oxit được làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng và lượng muối than dư có mặt trong chén nung được xác định. Kết quả lần lượt là 0,09g, 0,24g, và 0,47g. Kết quả này cho thấy rằng lượng muối than được tiêu thụ bởi quá trình xử lý nhiệt lần lượt là 0,51g, 0,56g, và 0,53g, và trong tất cả các trường hợp, lượng muối than gần giống nhau được tiêu thụ để khử sắt oxit chứa trong phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa và còn để tạo hợp kim với sắt. Bất ngờ là trong chén nung sau khi xử lý nhiệt, chất A chứa sắt làm thành phần chính và chất B chứa các nguyên tố đất hiếm làm thành phần chính xuất hiện độc lập với nhau nhưng gắn chặt

với nhau và bám vào chén nung. Điều này cho thấy rằng các nguyên tố đất hiếm được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt.

#### Ví dụ 3

Theo cách giống như trong Ví dụ 2, 5,00g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa được trộn với 0,6g muội than (muội lò là sản phẩm của Tokai Carbon Co., Ltd.), cho vào chén nung nhôm oxit có kích thước đường kính ngoài 45mm × chiều cao 36mm × chiều dày 2,5mm, và tiếp đó được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon công nghiệp ở nhiệt độ 1450°C trong 1 giờ. Muội than dư tạo ra trong mỗi quá trình xử lý nhiệt trong Ví dụ 2 được thu hồi và sử dụng để làm muội than. Sau đó, chén nung nhôm oxit được làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng. Do đó, trong chén nung, chất A chứa sắt làm thành phần chính và chất B chứa các nguyên tố đất hiếm làm thành phần chính xuất hiện độc lập với nhau nhưng gắn chặt với nhau và bám vào chén nung. Kết quả này cho thấy rằng muội than dư tạo ra trong quá trình xử lý nhiệt trước đó cũng có thể được tái sử dụng để tách các nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi sắt.

#### Ví dụ 4

Quá trình xử lý nhiệt được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, chỉ khác là lượng muội than (muội lò là sản phẩm của Tokai Carbon Co., Ltd.) đủ để che phủ hoàn toàn bề mặt trong và đáy của chén nung cacbon (làm bằng than chì) có kích thước đường kính ngoài 70mm × chiều cao 60mm × chiều dày 10mm được cho vào chén nung, và tiếp đó, hỗn hợp của 5,00g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa và 1,0g muội than được cho vào trong đó. Fig.3 thể hiện phần bên trong của chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt. Như đã thấy rõ từ Fig.3, trong chén nung, các khối chất đơn được phân tán trong muội than. Khối chất này được tạo bởi khối cầu và chất dính trên bề mặt của khối cầu, chất này dễ dàng rụng ra khi tán bằng trục nghiền. Fig.4 thể mặt cắt ngang của chất này. Fig.5 thể hiện sự xuất hiện khối cầu và sự xuất hiện của chất dính bám chặt

vào bề mặt khối cầu, cả hai chất này tạo thành khối chất. Thành phần chính của khối cầu tạo thành khối chất là sắt, trong khi thành phần chính của chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu là các nguyên tố đất hiếm. Điều này cho thấy rằng các nguyên tố đất hiếm được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt.

#### Ví dụ 5

Quá trình xử lý nhiệt được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 4, chỉ khác là sử dụng chén nung nhôm oxit có kích thước đường kính ngoài 67mm × chiều cao 50mm × chiều dày 2,5mm. Trong chén nung nhôm oxit được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt, các khối chất đơn có chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu của nó và dễ dàng rụng ra khi tán bằng trục nghiền được phân tán trong muội than. Thành phần chính của khối cầu tạo thành khối chất này là sắt, trong khi thành phần chính của chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu là các nguyên tố đất hiếm. Điều này cho thấy rằng các nguyên tố đất hiếm được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt.

#### Ví dụ 6

Theo cách giống như trong Ví dụ 1, 5,00g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa được trộn với muội than (0,8g và 1,8 g) (muội lò là sản phẩm của Tokai Carbon Co., Ltd.), cho vào chén nung cacbon (làm bằng than chì) có kích thước đường kính ngoài 35mm × chiều cao 15mm × chiều dày 5mm, và tiếp đó xử lý nhiệt trong môi trường khí argon công nghiệp ở nhiệt độ 1400°C trong 1 giờ. Sau đó, chén nung cacbon được làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng. Fig.6 thể hiện phần bên trong của mỗi chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt (có muội than dư trong chén nung sau khi xử lý nhiệt, nhưng muội than có mặt trong chén nung đã được loại bỏ trên Fig.6). Như đã thấy rõ từ Fig.6, ở lượng muội than bằng 0,8g, hai loại chất A và B xuất hiện độc lập với nhau nhưng gắn chặt với nhau trong chén nung và bám vào chén nung, và ngoài ra các khối chất đơn C có mặt nhưng không bám vào chén nung. Ở lượng muội than bằng 1,8g, chỉ có mặt các khối chất đơn C nhưng không bám vào chén nung. Khối chất C được tạo bởi

khối cầu và chất bám trên bề mặt của khối cầu, chất này dễ dàng rụng ra khi tán bằng trục nghiền. Thành phần chính của chất A và khối cầu tạo thành chất C là sắt, trong khi các thành phần chính của chất B và chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu và tạo thành chất C là các nguyên tố đất hiếm. Điều này cho thấy rằng các nguyên tố đất hiếm được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt.

#### Ví dụ 7

Theo cách giống như trong Ví dụ 1, 5,00g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa được trộn với 1,0g muội than (muội lò là sản phẩm của Tokai Carbon Co., Ltd.), cho vào chén nung cacbon (làm bằng than chì) có kích thước đường kính ngoài 35mm × chiều cao 15mm × chiều dày 5mm, và tiếp đó được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon công nghiệp ở nhiệt độ 1600°C trong 1 giờ. Sau đó, chén nung cacbon được làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng. Fig.7 thể hiện phần bên trong của chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt (có muội than dư trong chén nung sau khi xử lý nhiệt, nhưng muội than có mặt trong chén nung đã được loại bỏ trên Fig.7). Như đã thấy rõ từ Fig.7, hai loại chất A và B xuất hiện độc lập với nhau nhưng gắn chặt với nhau trong chén nung và bám vào chén nung, và ngoài ra các khối chất đơn C có mặt nhưng không bám vào chén nung. Chất C được tạo bởi khối cầu và chất bám trên bề mặt của khối cầu, chất này dễ dàng rụng ra khi tán bằng trục nghiền. Thành phần chính của chất A và khối cầu tạo thành chất C là sắt, trong khi thành phần chính của chất B và chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu và tạo thành chất C là các nguyên tố đất hiếm. Điều này cho thấy rằng các nguyên tố đất hiếm được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt.

#### Ví dụ 8

Quá trình xử lý nhiệt được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 4, chỉ khác là sử dụng muội axetylen (là sản phẩm của Tokai Carbon Co., Ltd.: dạng bột, tỷ lệ các hạt có cỡ hạt lớn hơn hoặc bằng 300μm là 95% và tỷ lệ các hạt có cỡ hạt lớn hơn hoặc bằng 125μm là 98%) làm muội than. Trong chén nung cacbon được làm nguội

trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt, các khối chất đơn có chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu của nó nhưng dễ dàng rụng ra khi tán bằng trục nghiền được phân tán trong muội than. Thành phần chính của khối cầu tạo thành chất này là sắt, trong khi thành phần chính của chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu là các nguyên tố đất hiếm. Điều này cho thấy rằng các nguyên tố đất hiếm được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt.

#### Ví dụ 9

Muội than (muội lò là sản phẩm của Tokai Carbon Co., Ltd.) được rây để phân loại hạt thành 5 cỡ hạt sau đây:  $> 710\mu\text{m}$ ,  $500\mu\text{m}$  đến  $710\mu\text{m}$ ,  $300\mu\text{m}$  đến  $500\mu\text{m}$ ,  $125\mu\text{m}$  đến  $300\mu\text{m}$ , và  $< 125\mu\text{m}$ . 8,0g mỗi phân đoạn hạt trong năm phân đoạn này được trộn với 40,0g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa và được xử lý nhiệt theo cách giống như trong Ví dụ 4 để nghiên cứu sự ảnh hưởng của sự khác nhau về cỡ hạt của muội than sử dụng đến bước tách các nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi sắt. Fig.8 thể hiện mỗi sản phẩm được thu hồi từ bên trong của chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt. Như đã thấy rõ từ Fig.8, dạng sản phẩm thay đổi phụ thuộc vào sự khác nhau về cỡ hạt của muội than sử dụng. Nếu cỡ hạt của muội than là lớn (cụ thể, nếu cỡ hạt lớn hơn  $500\mu\text{m}$ ), thành phần chính của sản phẩm là hai loại chất A và B có mặt độc lập nhưng gắn chặt với nhau. Thành phần chính của chất A là sắt, trong khi thành phần chính của chất B là các nguyên tố đất hiếm. Khi giảm cỡ hạt của muội than, thành phần chính của sản phẩm là khối chất đơn C. Chất C được tạo bởi khối cầu và chất bám trên bề mặt của khối cầu dễ dàng rụng ra khi tán bằng trục nghiền. Thành phần chính của khối cầu là sắt, trong khi thành phần chính của chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu là các nguyên tố đất hiếm. Nếu cỡ hạt của muội than là nhỏ (cụ thể nếu cỡ hạt nhỏ hơn  $125\mu\text{m}$ ), thành phần chính của sản phẩm là bột D với các hạt riêng rẽ có chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu của nó dễ dàng rụng ra khi có tác động vật lý. Các hạt bột riêng rẽ D được tạo bởi khối cầu và chất bám trên bề mặt của khối cầu dễ dàng rụng ra

khi tán bằng trục nghiền. Thành phần chính của khối cầu là sắt, trong khi thành phần chính của chất dính bám chặt vào bề mặt khối cầu là các nguyên tố đất hiếm. Điều này cho thấy rằng không phụ thuộc vào cỡ hạt của muội than sử dụng, các nguyên tố đất hiếm được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Tuy nhiên, để dễ tách oxit của các nguyên tố đất hiếm ra khỏi sắt, tốt hơn nếu thành phần chính của sản phẩm là hai loại chất A và B tồn tại độc lập nhưng gắn chặt với nhau hoặc là khối chất đơn C. Do đó, tốt hơn nếu sử dụng muội than có cỡ hạt lớn hơn hoặc bằng 125 $\mu$ m.

#### Ví dụ 10

Phế liệu của quá trình gia công nam châm có cỡ hạt khoảng 10 $\mu$ m tạo ra trong quá trình sản xuất nam châm vĩnh cửu trên cơ sở R-Fe-B (được bảo quản trong nước trong 7 ngày để ngăn ngừa hiện tượng tự bốc cháy) được loại nước bằng cách lọc hút, và tiếp đó đốt cháy trong môi trường không khí để nung phế liệu này, nhờ đó thực hiện quá trình xử lý oxy hóa. Bảng 3 thể hiện kết quả phân tích ICP và phân tích khí của phế liệu của quá trình gia công nam châm được xử lý oxy hóa theo cách này. Nồng độ mol của oxy chứa trong phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa cao gấp 7,7 lần nồng độ mol của các nguyên tố đất hiếm.

Bảng 3

| Fe   | Nd   | Pr   | Dy   | B    | Co   | C    | O    |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 50,3 | 15,2 | 4,36 | 3,84 | 0,78 | 1,34 | 0,52 | 19,8 |

(đơn vị: % khối lượng)

Tiếp theo, 50,0g phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa được trộn với 10,0g muội than (muội lò là sản phẩm của Tokai Carbon Co., Ltd.), cho vào chén nung cacbon (làm bằng than chì) có kích thước đường kính ngoài 70mm  $\times$  chiều cao 60mm  $\times$  chiều dày 10mm, và tiếp đó được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon công nghiệp ở mỗi nhiệt độ (900°C, 950°C, 1000°C, và 1050°C) trong 1 giờ. Sau đó, chén nung cacbon được làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng. Fig.9 thể hiện phần bên trong của mỗi chén nung cacbon được làm nguội trong lò đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt. Ở mỗi nhiệt độ xử lý nhiệt 900°C, 950°C, 1000°C, và

1050°C, trong chén nung, khối chất đơn tạo bởi các hạt thô liên kết với nhau (sản phẩm giòn sẽ bị vỡ khi tác dụng lực nhẹ) có mặt trên toàn bộ mặt đáy của chén nung mà không bám vào chén. Fig.10 thể hiện kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các hạt riêng rẽ tạo thành khối chất đơn được thu hồi từ bên trong của chén nung trong mỗi trường hợp, phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý oxy hóa trước khi xử lý nhiệt, và oxit của các nguyên tố đất hiếm thu được trong Ví dụ 1 (chất B tạo ra ở lượng muội than bằng 1,0g). Như đã thấy rõ từ Fig.10, đối với các hạt riêng rẽ tạo thành các khối chất đơn ở nhiệt độ xử lý nhiệt lớn hơn hoặc bằng 1000°C, các đỉnh tương ứng với sắt oxit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$ ) biến mất, cho thấy rằng chúng được khử bởi cacbon có nguồn gốc từ muội than. Fig.11 (ảnh chụp SEM của mặt cắt ngang) và bảng 4 thể hiện kết quả phân tích SEM-EDX của mặt cắt ngang của hạt riêng biệt tạo thành khối chất đơn ở nhiệt độ xử lý nhiệt bằng 1000°C. Như đã thấy rõ từ Fig.11 và bảng 4, mỗi hạt riêng rẽ tạo thành khối chất có cấu trúc hai pha bao gồm pha A và pha B, và pha A chứa thành phần chính là sắt, trong khi pha B chứa thành phần chính là các nguyên tố đất hiếm. Các hạt riêng rẽ tạo thành khối chất được nghiền tới cỡ hạt khoảng 1µm bằng cách sử dụng máy nghiền có bán trên thị trường, và tiếp đó bột tạo bởi pha A chứa thành phần chính là sắt được tách bằng phương pháp từ, nhờ đó bột tạo bởi pha B chứa thành phần chính là các nguyên tố đất hiếm được thu hồi.

Bảng 4

|       | Fe   | Nd   | Pr   | Dy   | Co  | C    | O    |
|-------|------|------|------|------|-----|------|------|
| Pha A | 85,2 | -    | -    | -    | 4,5 | 10,4 | -    |
| Pha B | -    | 49,0 | 12,9 | 14,0 | -   | -    | 24,1 |

(đơn vị: % khối lượng, -: thấp hơn giới hạn phát hiện)

#### Ví dụ so sánh 1

Quá trình xử lý nhiệt được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, chỉ khác là 5,00g nam châm hình lăng trụ có chiều dài 10mm × chiều rộng 1mm × chiều dày 1mm có thành phần giống như phế liệu của quá trình gia công nam châm được mô tả trong Ví dụ 1 được cho vào chén nung cacbon mà không thực hiện quá trình xử lý oxy hóa. Fig.12 thể hiện phần bên trong của chén nung cacbon được làm nguội trong lò

đến nhiệt độ trong phòng sau khi xử lý nhiệt. Như đã thấy rõ từ Fig.12, hai loại chất không được tạo ra trong chén nung, và các nguyên tố đất hiếm không thể được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Bất ngờ là khi để yên trong môi trường không khí, nam châm đã xử lý nhiệt vỡ vụn với mùi khó chịu. Kết quả này cho thấy rằng trong trường hợp phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 được thực hiện bằng cách sử dụng khí argon công nghiệp có hàm lượng oxy 0,2ppm, không thể tách được các nguyên tố đất hiếm và sắt.

#### Ví dụ so sánh 2

Thỏi nam châm có thành phần thể hiện trong bảng 5 (dựa trên phân tích ICP) được nghiền tới cỡ hạt khoảng 500µm. 2,00g sản phẩm nghiền thu được được xử lý nhiệt theo cách giống như trong Ví dụ 1, chỉ khác là nó được cho vào chén nung cacbon mà không thực hiện quá trình xử lý oxy hóa. Chén nung cacbon sau khi xử lý nhiệt được làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng. Do đó, hai loại chất không được tạo ra trong chén nung, và các nguyên tố đất hiếm không thể được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Bất ngờ là khi để yên trong môi trường không khí, sản phẩm nghiền đã xử lý nhiệt này vỡ vụn với mùi khó chịu. Kết quả này cho thấy rằng trong trường hợp phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 được thực hiện bằng cách sử dụng khí argon công nghiệp có hàm lượng oxy 0,2ppm, không thể tách được các nguyên tố đất hiếm và sắt.

Bảng 5

| Fe   | Nd   | Pr  | Dy  | B   | Al  | Co  | Cu  | Si   | Các nguyên tố khác |
|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|--------------------|
| 65,3 | 22,8 | 0,1 | 8,6 | 0,9 | 0,2 | 0,9 | 0,1 | 0,02 | 1,08               |

(đơn vị: % khối lượng)

#### Ví dụ so sánh 3

Phế liệu của quá trình gia công nam châm được mô tả trong Ví dụ 1 được sấy trên đĩa nóng ở nhiệt độ 80°C trong 1 giờ. 5,00g sản phẩm khô được xử lý nhiệt theo cách giống như trong Ví dụ 1, chỉ khác là sản phẩm này được cho vào chén nung

cacbon mà không thực hiện quá trình xử lý oxy hóa. Chén nung cacbon sau khi xử lý nhiệt được làm nguội trong lò tới nhiệt độ trong phòng. Do đó, hai loại chất không được tạo ra trong chén nung, và các nguyên tố đất hiếm không thể được tách ở dạng oxit ra khỏi sắt. Bất ngờ là khi để yên trong môi trường không khí, phế liệu của quá trình gia công nam châm đã được xử lý nhiệt vỡ vụn với mùi khó chịu. Kết quả này cho thấy rằng trong trường hợp phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 được thực hiện bằng cách sử dụng khí argon công nghiệp có hàm lượng oxy 0,2ppm, không thể tách được các nguyên tố đất hiếm và sắt.

#### Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Theo sáng chế, phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ phôi gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt có thể được đề xuất, phương pháp này có thể sử dụng trong thực tế do hệ thống tái chế đơn giản và có chi phí thấp. Về mặt này, sáng chế có khả năng áp dụng công nghiệp.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp thu hồi nguyên tố đất hiếm từ phôi gia công chứa ít nhất là nguyên tố đất hiếm và nguyên tố nhóm sắt, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm ít nhất là bước tách nguyên tố đất hiếm ở dạng oxit ra khỏi nguyên tố nhóm sắt bằng cách xử lý oxy hóa phôi gia công, tiếp đó chuyển môi trường xử lý thành môi trường trong đó có mặt muội than, và xử lý nhiệt phôi gia công đã xử lý oxy hóa này ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1000°C trong môi trường khí trơ hoặc trong chân không.
2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, muội than chứa các hạt có cỡ hạt lớn hơn hoặc bằng 125µm.
3. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, ít nhất một phần phôi gia công ở dạng hạt hoặc dạng bột có cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 500µm.
4. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, phôi gia công có hàm lượng nguyên tố nhóm sắt lớn hơn hoặc bằng 30% khối lượng.
5. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, phôi gia công là nam châm vĩnh cửu dựa trên R-Fe-B.

1/4

Fig.1

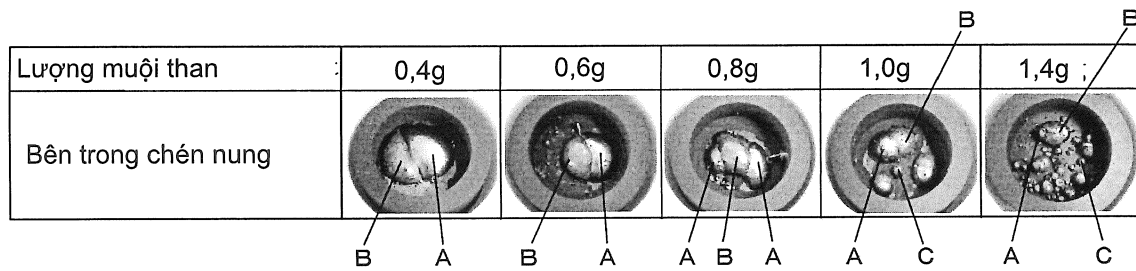


Fig.2

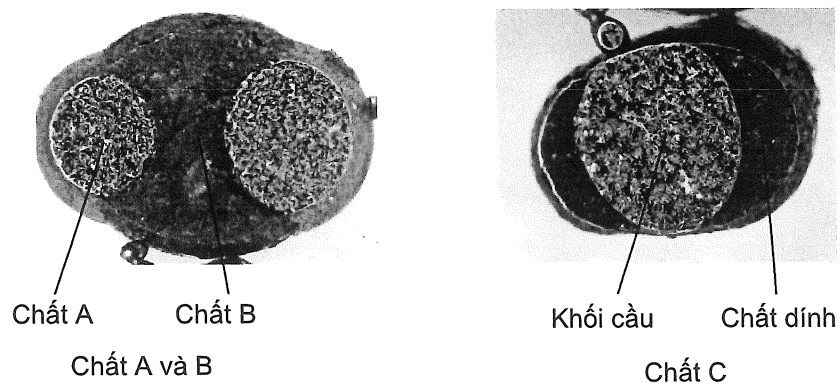


Fig.3

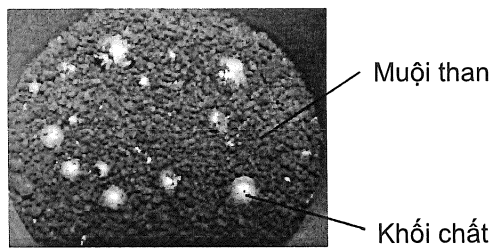


Fig.4

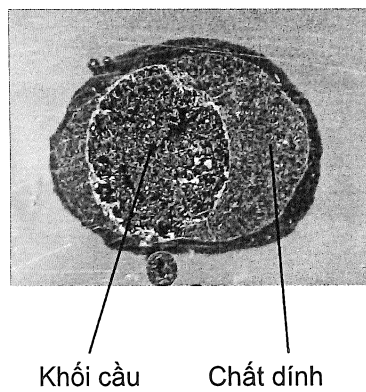
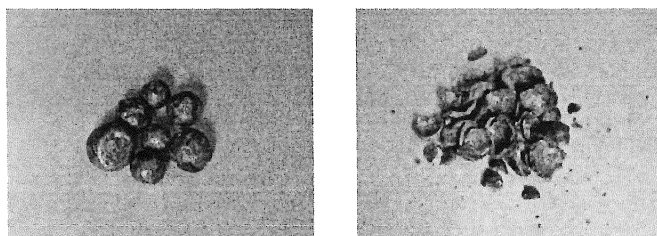


Fig.5



Khối cầu

Chất dính

Fig.6

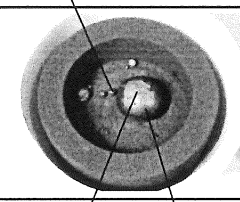
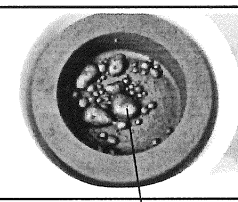
|                     |                                                                                    |                                                                                     |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Lượng muội than     | 0,8g                                                                               | 1,8g                                                                                |
| Bên trong chén nung |  |  |
|                     | B A                                                                                | C                                                                                   |

Fig.7

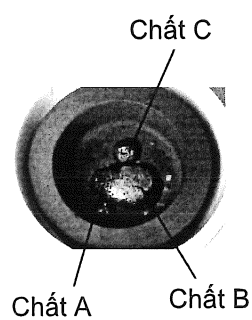


Fig.8

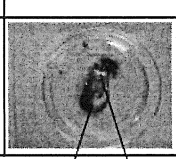
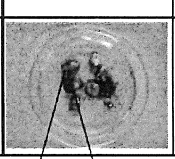
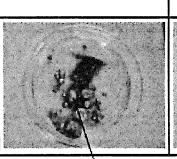
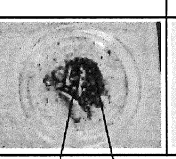
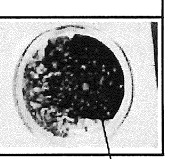
|                                           |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Cỡ hạt của muội than<br>( $\mu\text{m}$ ) | > 710                                                                               | 500 ~ 710                                                                           | 300 ~ 500                                                                           | 125 ~ 300                                                                            | < 125                                                                                 |
| Sản phẩm                                  |  |  |  |  |  |
|                                           | B A                                                                                 | A B                                                                                 | C                                                                                   | C D                                                                                  | D                                                                                     |

Fig.9

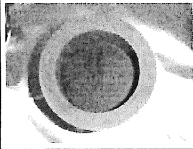
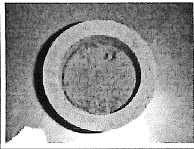
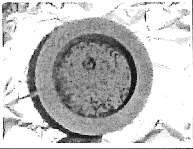
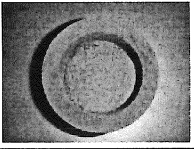
| Nhiệt độ xử lý      | 900°C                                                                             | 950°C                                                                             | 1000°C                                                                             | 1050°C                                                                              |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Bên trong chén nung |  |  |  |  |

Fig.10

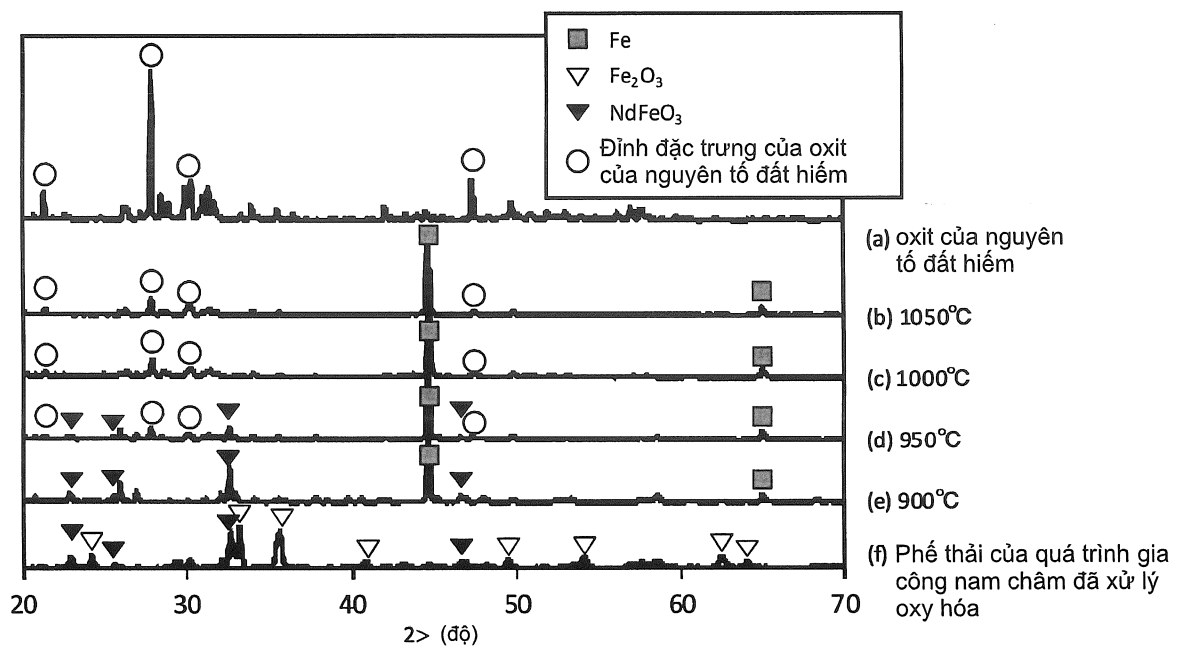


Fig.11

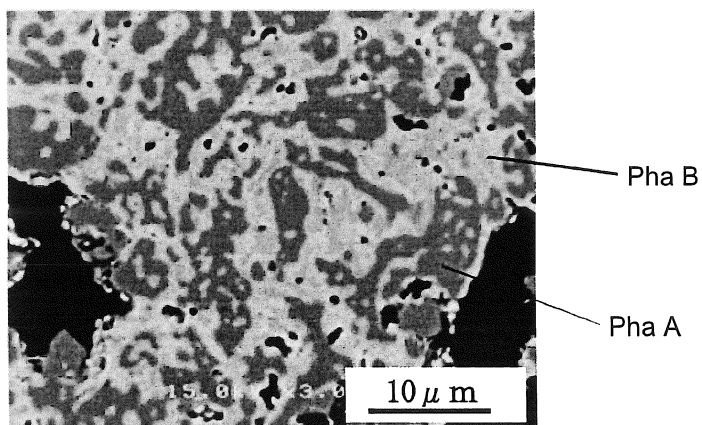


Fig.12

