



Office de la Propriété  
Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An agency of  
Industry Canada

CA 2347047 C 2007/09/18

(11)(21) **2 347 047**

(12) **BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2001/05/07

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2001/11/10

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/09/18

(30) Priorité/Priority: 2000/05/10 (FR00 05930)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B22F 3/20* (2006.01),  
*C22C 1/04* (2006.01), *F42B 12/74* (2006.01),  
*F42B 7/04* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:  
LE FLOC'H, ALAIN, FR;  
TAUZIA, JEAN-MICHEL, FR

(73) Propriétaire/Owner:  
SNPE MATERIAUX ENERGETIQUES, FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ELEMENTS COMPOSITES ETAIN-TUNGSTENE DE FAIBLE EPAISSEUR

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING THIN TIN-TUNGSTEN COMPOSITE ELEMENTS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention a pour objet un procédé particulièrement simple et peu onéreux de fabrication d'éléments composites étain-tungstène ayant une épaisseur comprise entre 1 mm et 6 mm, tels que de la grenaille sphérique pour cartouches de chasse ou plombs de pêche, à partir d'un mélange de poudres d'étain et de tungstène. Le mélange de poudres est directement extrudé, à l'état solide, en un fil dont l'épaisseur est comprise entre 1 mm et 6 mm avec une vitesse de filage  $\leq 80$  mm/s. Le fil est ensuite découpé en tronçons qui sont ensuite matricés à la forme souhaitée, notamment en sphères. L'invention a également pour objet le procédé précité d'obtention du fil.



## Abrégé

### Procédé de fabrication d'éléments composites étain-tungstène de faible épaisseur

L'invention a pour objet un procédé particulièrement simple et peu onéreux de fabrication d'éléments composites étain-tungstène ayant une épaisseur comprise entre 1 mm et 6 mm, tels que de la grenaille sphérique pour cartouches de chasse ou plombs de pêche, à partir d'un mélange de poudres d'étain et de tungstène.

Le mélange de poudres est directement extrudé, à l'état solide, en un fil dont l'épaisseur est comprise entre 1 mm et 6 mm avec une vitesse de filage  $\leq 80$  mm/s.

Le fil est ensuite découpé en tronçons qui sont ensuite matricés à la forme souhaitée, notamment en sphères.

L'invention a également pour objet le procédé précité d'obtention du fil.

La présente invention se situe essentiellement dans le domaine de la chasse et de la pêche et a plus précisément pour objet un nouveau procédé de fabrication d'éléments composites étain-tungstène de faible épaisseur, notamment la fabrication de grenaille sphérique pour cartouches de chasse ou pour plombs de pêche.

Il est connu, dans l'état de la technique, d'utiliser une telle grenaille non toxique en remplacement de la grenaille en plomb.

Le brevet US 5 877 437 décrit par exemple de la grenaille sphérique composite étain-tungstène pour cartouches de chasse, se présentant sous forme d'une matrice d'étain malléable contenant, de façon uniformément répartie, de la poudre de tungstène comme charge.

Selon un premier procédé, la grenaille peut être obtenue par dispersion de la poudre de tungstène dans l'étain fondu, puis formation de gouttes au travers d'ouvertures calibrées au sommet d'une tour. On provoque ensuite la chute de ces gouttes dans l'air ou l'eau, ce qui permet d'obtenir, par refroidissement, la grenaille sphérique.

Selon un second procédé, la grenaille peut être obtenue par moulage de la dispersion de la poudre de tungstène dans l'étain fondu, mais un tel procédé est très onéreux pour l'obtention de grenaille et est plus adapté à l'obtention de projectiles ou d'objets plus volumineux.

Par ailleurs, ces procédés par fusion sont délicats de mise en oeuvre car il est très difficile d'obtenir une répartition homogène du tungstène en poudre dans la matrice en étain, notamment du fait que le tungstène n'est pas « mouillé » par l'étain fondu.

Ils présentent de plus l'inconvénient d'entraîner une baisse de la malléabilité de la matrice en étain et

l'apparition de brasure de la poudre de tungstène, ce qui conduit à une augmentation indésirable de la dureté du matériau.

5 Selon un troisième procédé, on compacte à haute pression dans un moule un mélange de poudres d'étain et de tungstène, à une température inférieure au point de fusion de l'étain.

10 Il est ainsi possible de réaliser des projectiles de quelques grammes (balles) convenant pour des armes rayées d'épaule ou de poing, mais le procédé est trop coûteux pour l'obtention d'éléments de faible épaisseur tels que de la grenaille.

15 Le brevet US 5 399 187 décrit par ailleurs l'obtention de balles composites pouvant être constituées d'une matrice en étain chargée en poudre de tungstène.

20 Pour les matrices en métal ductile tel que l'étain, les balles peuvent être obtenues par mélange des poudres métalliques, suivi d'un compactage en barres ou billettes que l'on extrude ensuite en fils. Les balles sont ensuite obtenues par forgeage des fils à l'aide de poinçons.

25 Il s'avère toutefois que si on cherche, selon une technique usuelle d'étirement des fils d'étain, à tréfiler un brin de diamètre 10-20 mm en composite étain-tungstène pour réduire le diamètre et obtenir un fil de diamètre compris entre 1 et 6 mm, on constate de nombreuses déchirures au niveau de l'interface étain/tungstène et la cassure du fil.

30 L'homme du métier est donc à la recherche d'un procédé simple et peu onéreux de fabrication d'éléments composites étain-tungstène de faible épaisseur (1 à 6 mm environ) tels que de la grenaille sphérique pour cartouches de chasse ou pour plombs de pêche.

35 La présente invention a pour objet un tel procédé.

Il a été découvert, de façon inattendue, qu'on pouvait, par simple extrusion d'un mélange, à l'état solide, de poudres d'étain et de tungstène, obtenir directement, sans étape intermédiaire de tréfilage et/ou  
5 d'obtention de barres ou billettes, un fil dont l'épaisseur est comprise entre 1 mm et 6 mm présentant une tenue mécanique satisfaisante, sans déchirure au niveau de l'interface étain/tungstène, à la condition que la vitesse de filage soit inférieure ou égale à 80  
10 mm/s.

Pour obtenir les éléments composites recherchés, le fil obtenu peut être découpé en tronçons qui sont ensuite matricés à la forme souhaitée, à l'aide de machines bien connues de l'homme du métier pour exercer  
15 une telle fonction.

Un tel procédé est particulièrement simple et peu onéreux.

Il permet de plus, notamment du fait de l'absence d'une étape de fusion de l'étain, de préserver la  
20 malléabilité de la matrice en étain et d'obtenir une répartition homogène de la poudre de tungstène dans la matrice.

Selon l'invention, le mélange de la poudre d'étain et de la poudre de tungstène est directement extrudé, à  
25 l'état solide, en un fil dont l'épaisseur est comprise entre 1 mm et 6 mm, de préférence compris entre 2 mm et 4 mm, limites incluses, notamment lorsque la section du fil est circulaire, ce qui est également préféré.

La section du fil peut toutefois être quelconque,  
30 notamment elliptique, carrée, triangulaire, rectangulaire, polygonale.

Par « directement », il faut comprendre que le passage du mélange des poudres au fil se fait sans étape intermédiaire, notamment sans obtention intermédiaire de  
35 billettes ou de brins de diamètre élevé, supérieur par

exemple à 8 mm, et sans opération intermédiaire de tréfilage.

Par « extrudé », il faut classiquement comprendre que le mélange de poudres est poussé au travers d'une  
5 filière. Le terme « filage » est synonyme d'« extrusion ».

Par « état solide », il faut comprendre que le mélange de poudres d'étain et de tungstène est extrudé à une température inférieure à la température de fusion de  
10 l'étain.

De façon préférée, le mélange est extrudé à une température comprise entre 170°C et 225°C, mieux encore entre 190°C et 220°C, limites incluses.

Selon le procédé objet de la présente invention, on  
15 mélange tout d'abord, dans les proportions nécessaires pour atteindre la densité souhaitée, à l'aide d'un mélangeur approprié, de la poudre de tungstène et de la poudre d'étain, la granulométrie des poudres étant de préférence comprise dans le domaine 1  $\mu\text{m}$ -200  $\mu\text{m}$ , mieux  
20 encore dans le domaine 10  $\mu\text{m}$ -50  $\mu\text{m}$ .

Le rapport pondéral étain/tungstène est de préférence compris entre 0,5 et 2,0, mieux encore entre 0,7 et 1,5. On obtient ainsi des éléments composites, notamment de la grenaille, ayant une densité  
25 approximativement comprise entre 9 et 12,5.

L'extrusion du mélange de poudres peut ensuite être conduite soit de façon continue en alimentant régulièrement une extrudeuse adaptée à ce type d'opération, soit, ce qui est préféré, de façon  
30 discontinue.

Selon cette variante discontinue préférée, on introduit le mélange des poudres dans le conteneur d'extrusion (pot de presse) d'une extrudeuse adaptée à ce type d'opération et comprenant également et de façon  
35 habituelle une ou plusieurs buses calibrées de sortie (filière), un piston dont la géométrie est adaptée à

celle du conteneur permettant d'exercer une poussée du mélange de poudres au travers de la filière de filage, ainsi qu'un système de chauffage du conteneur d'extrusion.

5        Le calibre de la buse ou des buses correspond à la section souhaitée pour le fil.

      Selon une variante particulièrement préférée de l'invention, le mélange de poudres d'étain et de tungstène est soumis à un vide partiel avant d'être  
10 extrudé. Pour cela, on impose une pression réduite dans le conteneur d'extrusion contenant le mélange, de préférence inférieure à 100 mm Hg, à l'aide de moyens de pompage appropriés et bien connus de l'homme du métier.

      On obtient ainsi des fils de meilleure qualité,  
15 très peu poreux, ne présentant notamment pas d'inclusion d'air.

      Comme mentionné précédemment, la vitesse de filage, mesurée au niveau de la buse, ou des buses, de sortie de la filière, doit être  $\leq 80$  mm/s.

20        Dans le cas contraire, on constate un mauvais état de surface du fil produit, des déchirures au niveau de l'interface étain/tungstène, et même la cassure du fil et/ou l'apparition de particules fondues.

      De façon préférée, la vitesse de filage est  
25 comprise entre 1 mm/s et 80 mm/s, mieux encore entre 5 mm/s et 60 mm/s.

      Cette limitation de la vitesse de filage correspond à une limitation de l'apport d'énergie lors du filage. De façon préférée, la puissance de filage développée par  
30 le piston de la presse est inférieure à 150 W, par exemple comprise entre 10 W et 100 W, mieux encore entre 10 W et 70 W, par buse d'extrusion.

      Selon une autre variante préférée de l'invention, la pression de filage est comprise entre 100 MPa et  
35 300 MPa.

On préfère également opérer avec un rapport entre la section du piston et la section totale des buses, appelé rapport de filage, compris entre 80 et 250.

La vitesse du piston de presse est en général  
5 inférieure à 0,6 mm/s, de préférence comprise entre 0,05 mm/s et 0,5 mm/s.

Selon une autre variante préférée de l'invention, la filière ne comporte pas de convergent (filière plate) et sa portée (épaisseur correspondant à la longueur du  
10 trou de la buse) est de préférence comprise entre 5 mm et 15 mm.

Pour obtenir les éléments composites recherchés, notamment de la grenaille sphérique, on découpe le fil obtenu en tronçons, plus particulièrement en cylindres  
15 ayant de préférence une longueur égale au diamètre du fil, ou voisine de celui-ci, puis ces éléments sont ensuite matricés, de préférence à la température ambiante, pour obtenir la forme recherchée.

De préférence, et notamment selon la variante  
20 préférée pour laquelle les tronçons de fils sont des cylindres dont la longueur est proche ou égale au diamètre du fil, ce matriçage permet d'obtenir des sphères, ou des pseudo-sphères qui sont ensuite rectifiées à l'état de sphères, dont le diamètre est  
25 très proche ou identique à celui du fil.

De tels éléments sphériques sont particulièrement adaptés pour réaliser des cartouches de chasse ou des plombs de bas de ligne pour la pêche en fixe, à la mouche ou au fouet, notamment des plombs fendus.

30 Selon une autre variante préférée, on peut aussi obtenir, par matriçage, à partir de tronçons cylindriques par exemple, des éléments ayant une forme ovoïde et une épaisseur proche de l'épaisseur ou du diamètre du fil.

De tels éléments ovoïdes sont particulièrement adaptés pour être utilisés comme olives de lestage pour la pêche à la traîne ou la pêche au lancer, notamment des olives fendues.

5        Toutes ces opérations de découpe et de matriçage peuvent être effectuées en continu, à l'aide de machines bien connues de l'homme du métier et notamment utilisées pour la réalisation de billes pour roulements à billes.

10       L'épaisseur des éléments obtenus est en général identique ou très proche de celle du fil.

Selon l'épaisseur du fil élaboré, on peut donc obtenir des éléments composites ayant une épaisseur pouvant varier de 1 mm environ à 6 mm environ.

15       La présente invention a également pour objet le procédé précité d'obtention du fil, à savoir un procédé d'obtention d'un fil composite étain-tungstène à partir d'un mélange de poudres d'étain et de tungstène caractérisé en ce que le mélange de poudres est directement extrudé, à l'état solide, en un fil dont  
20       l'épaisseur est comprise entre 1 mm et 6 mm et en ce que la vitesse de filage est inférieure ou égale à 80 mm/s.

25       Les éléments composites étain-tungstène de faible épaisseur précités peuvent être utilisés à d'autres fins que la réalisation de cartouches de chasse ou de plombs de pêche, notamment et par exemple pour réaliser des masses d'équilibrage ou des objets pouvant faire écran aux rayonnements ionisants.

30       De tels écrans et masses peuvent aussi être obtenus à partir du fil lui-même, sans que celui-ci soit préalablement tronçonné.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention et les avantages qu'elle procure.

35       Exemples 1 à 6 : fabrication de grenaille sphérique composite étain-tungstène selon l'invention, de diverses densités et granulométries

La poudre de tungstène et la poudre d'étain utilisées ont un diamètre médian de 30  $\mu$ m environ.

Les poudres d'étain et de tungstène sont mélangées dans les proportions mentionnées ultérieurement pour  
5 chaque exemple à l'aide d'un mélangeur approprié de type Forberg, à la température ambiante (20°C environ), durant environ 10 min, de façon à obtenir un mélange homogène.

Le mélange homogène des 2 poudres est ensuite versé  
10 dans le conteneur d'une presse d'extrusion. Le conteneur, de forme cylindrique, comporte un piston interne de diamètre égal au diamètre interne du conteneur, à la tolérance d'ajustement près, de façon à pouvoir assurer la poussée du mélange vers la filière.

15 On a utilisé, pour ces exemples, 2 diamètres différents piston-conteneur (30 mm et 40 mm). Ce diamètre est précisé ultérieurement pour chaque exemple.

La course de déplacement du piston (longueur utile du conteneur) est de 70 mm.

20 La vitesse de déplacement du piston de filage, mû par un dispositif approprié bien connu de l'homme du métier, est précisée pour chaque exemple.

Le conteneur est muni d'une part d'un dispositif (enveloppe chauffante) permettant d'assurer le chauffage  
25 du mélange de poudres qu'il contient, et d'autre part d'une prise de vide associée à un fritté permettant d'établir une pression réduite dans le conteneur rempli du mélange de poudres avant extrusion.

La presse d'extrusion comporte également une  
30 filière plate cylindrique (sans convergent) ayant une portée (épaisseur) de 10 mm et munie d'un seul perçage cylindrique situé en position centrale dont le diamètre 2,6 mm ou 3,2 mm est précisé pour chaque exemple.

Le perçage de la filière est au départ obstrué par  
35 un opercule en aluminium de façon à pouvoir réaliser un vide partiel dans le conteneur.

Le conteneur est alors chauffé et mis sous vide partiel jusqu'à une pression réduite inférieure à 80 mm Hg.

5      Après chauffage à une température mentionnée ultérieurement pour chaque essai, et maintien du vide partiel, durant 45 min environ, on procède à l'extrusion du mélange de poudres. L'opercule obturant le perçage de la filière éclate du fait de la pression exercée.

10      Le tableau suivant précise et résume les conditions opératoires spécifiques à chaque exemple.

15

20

25

30

35

| EXEMPLE N°                             | 1     | 2         | 3         | 4         | 5         | 6         |
|----------------------------------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| CONDITIONS OPERATOIRES                 |       |           |           |           |           |           |
| Proportions pondérales Sn/W            | 60/40 | 54,5/45,5 | 54,5/45,5 | 54,5/45,5 | 54,5/45,5 | 54,5/45,5 |
| Densité théorique                      | 9,70  | 10,18     | 10,18     | 10,18     | 10,18     | 10,18     |
| Diamètre du piston de filage (mm)      | 30    | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        |
| Diamètre de perçage de la filière (mm) | 3,2   | 2,6       | 2,6       | 3,2       | 3,2       | 3,2       |
| Rapport de filage                      | 88    | 237       | 237       | 156       | 156       | 156       |
| Température du conteneur (°C)          | 200   | 200       | 215       | 215       | 215       | 215       |
| Vitesse du piston de filage (mm/s)     | 0,1   | 0,1       | 0,1       | 0,1       | 0,3       | 0,5       |
| Vitesse de filage (mm/s)               | 24    | 24        | 24        | 16        | 47        | 78        |
| Pression de filage (MPa)               | 275   | 259       | 238       | 182       | 172       | 172       |
| Puissance de filage (W)                | 20    | 33        | 30        | 23        | 65        | 143       |

Pour tous ces exemples, on obtient un fil ayant les propriétés physiques et mécaniques suivantes :

Densité mesurée par pesée et mesure des dimensions

5

|                |                |
|----------------|----------------|
| Exemple 1      | : 9,43         |
| Exemple 2      | : 9,69         |
| Exemple 3      | : 9,84         |
| Exemples 4 à 6 | : non mesurée. |

10

Les densités mesurées sont proches de la densité théorique. La densification est  $\geq 95\%$ .

Analyses métallographiques

15

Elles montrent, pour tous les exemples, une orientation des éléments dans le sens de la longueur du fil. On constate une bonne homogénéité de distribution du tungstène et de l'étain, et pas ou très peu d'inclusions de gaz.

20

L'état de surface du fil, pour tous les exemples, est très satisfaisant. Il est toutefois moins bon pour l'exemple 6, tout en restant satisfaisant.

25

Ductilité du fil

Elle est chiffrée par l'angle de pliage du fil (angle balayé par les 2 parties du fil au moment de la rupture)

30

|                |                |
|----------------|----------------|
| Exemple 1      | : 80°          |
| Exemple 2      | : 60°          |
| Exemple 3      | : 60°          |
| Exemples 4 à 6 | : non mesurée. |

35

Cette ductilité est satisfaisante.

Dureté Vickers

- 5 Elle est pratiquée soit sur une section du fil (dureté travers), soit sur une coupe du fil dans le sens de la longueur (dureté sens long)

|    |                |                                   |
|----|----------------|-----------------------------------|
|    | Exemple 1      | : 13,52 (long) et 13,03 (travers) |
| 10 | Exemple 2      | : 15,07 (long) et 14,27 (travers) |
|    | Exemple 3      | : 14,87 (long) et 15,23 (travers) |
|    | Exemples 4 à 6 | : non mesurée.                    |

Cette dureté est satisfaisante.

15

Les fils obtenus pour ces 6 exemples ont ensuite été découpés en cylindres dont la longueur est égale au diamètre du fil à l'aide d'une machine bien connue de l'homme du métier pour exercer cette opération.

- 20 Les cylindres ont ensuite été matricés, à la température ambiante (20°C environ), en sphères ayant un diamètre approximativement identique à celui des cylindres et du fil, à l'aide d'une machine également bien connue de l'homme du métier pour exercer cette
- 25 opération, notamment dans le domaine des roulements à billes.

- On obtient ainsi, pour les exemples 1, 4, 5 et 6 de la grenaille sphérique de diamètre environ 3,2 mm, et pour les exemples 2 et 3 de la grenaille sphérique de
- 30 diamètre environ 2,6 mm.

Exemples comparatifs A et B

- Ces exemples comparatifs ne font pas partie de
- 35 l'invention. Ils ont été réalisés dans le seul but de montrer que la sélection d'un certain domaine de vitesse

de filage selon l'invention n'est pas arbitraire, mais nécessaire pour procurer l'effet technique recherché, à savoir l'obtention d'un fil ayant un état de surface satisfaisant.

5 Les exemples 4 à 6 selon l'invention ont été reproduits, toutes choses identiques par ailleurs, en modifiant la vitesse du piston de filage et donc en conséquence, la vitesse de filage attendue.

10 Pour l'exemple comparatif A, on a imposé une vitesse du piston de filage de 1 mm/s. La pression de filage mesurée est de 144 MPa.

La puissance de filage est 181 W.

15 La vitesse attendue de filage est 156 mm/s, mais on a constaté que le fil sort en morceaux, ce qui est indésirable.

Pour l'exemple comparatif B, on a imposé une vitesse du piston de filage de 10 mm/s. La pression de filage mesurée est de 255 MPa. La puissance de filage est 3200 W.

20 La vitesse attendue de filage est 1560 mm/s, mais seules apparaissent des particules fondues.

25

30

35

### Revendications

1. Procédé de fabrication d'éléments composites étain-tungstène ayant une épaisseur comprise entre 1 mm et 6 mm à partir d'un mélange de poudres d'étain et de tungstène, caractérisé en ce que :
  - le mélange de poudres est directement extrudé, à l'état solide, en un fil dont l'épaisseur est comprise entre 1 mm et 6 mm,
  - la vitesse de filage est inférieure ou égale à 80 mm/s,
  - le fil obtenu est découpé en tronçons qui sont ensuite matricés pour obtenir la forme recherchée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fil présente une section circulaire et en ce que son diamètre est compris entre 2 mm et 4 mm.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de poudres d'étain et de tungstène est extrudé à une température comprise entre 170°C et 225°C.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de poudres d'étain et de tungstène est soumis à un vide partiel avant d'être extrudé.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression de filage est comprise entre 100 MPa et 300 MPa.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport de filage est compris entre 80 et 250.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la puissance de filage est comprise entre 10 W et 100 W.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les éléments composites ont une densité comprise entre 9 et 12,5.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les éléments composites constituent de la grenaille sphérique pour cartouches de chasse ou pour plombs de pêche.

10 10. Procédé d'obtention d'un fil composite étain-tungstène à partir d'un mélange de poudres d'étain et de tungstène, caractérisé en ce que :

15 - le mélange de poudres est directement extrudé, à l'état solide, en un fil dont l'épaisseur est comprise entre 1 mm et 6 mm,

- la vitesse de filage est inférieure ou égale à 80 mm/s.

20

25

30

35