(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
05 décembre 2019 (05.12.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/229057 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B24C 1/10 (2006.01) *B24C 11/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/063808

(22) Date de dépôt international :
28 mai 2019 (28.05.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1854492 28 mai 2018 (28.05.2018) FR

(71) Déposant : **SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN** [FR/FR] ; Les Miroirs - 18 Avenue d'Alsace, 92400 COURBEVOIE (FR).

(72) Inventeurs : **CABRERO, Julien** ; 128 rue Aldebaran, 13300 SALON DE PROVENCE (FR). **BEAUDONNET, Anne-Laure** ; 3 le clos des Garances Chemin de Caramède, 84440 ROBION (FR). **BOUSSANT-ROUX, Yves, Léon, Marcel** ; 1350 Chemin de la Verdiere, 84140 MONTFAVET (FR). **LEVY, Benjamin, Gilbert, Robert** ; 26 La Canebière, 13001 Marseille (FR).

(74) Mandataire : **SARTORIUS, Jérôme** ; CABINET NONY 11, rue Saint-Georges, 75009 PARIS (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2019/229057 A1

(54) **Title:** SHOT-PEENING POWDER

(54) **Titre :** POUDRE DE GRENAILLAGE

(57) **Abstract:** The invention relates to a shot-peening powder consisting of ceramic particles, comprising more than 95% by weight of beads with a median size D_{50} greater than 50 μm and smaller than 1200 μm, and having a value $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ or "S" such as $S \leq -0.126.\ln(D_{50}) + 0.980$ (1).

(57) **Abrégé :** Poudre de grenaillage constituée de particules en céramique, comportant plus de 95% en masse de billes, présentant une taille médiane D_{50} supérieure à 50 μm et inférieure à 1200 μm, et présentant une valeur $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$, ou « S », telle que $S \leq -0,126.\ln(D_{50}) + 0,980$ (1).

POUDRE DE GRENAILLAGE

Domaine technique

L'invention concerne un procédé de grenaillage, notamment pour le traitement de surfaces métalliques, par exemple en acier, et une poudre pouvant être utilisée dans un tel procédé.

Art antérieur

Le grenaillage consiste à projeter à grande vitesse des particules, généralement des billes, sur la pièce à traiter. Les particules sont réalisées dans des matériaux de dureté adaptée à l'objectif à atteindre. On utilise couramment des billes en acier ou des billes céramiques.

Le grenaillage peut être mis en œuvre dans un but de nettoyage, par exemple pour l'enlèvement de la rouille (décalaminage), pour créer des précontraintes de compression à la surface d'une pièce (« grenaillage de précontrainte », en anglais *« shot-peening »*) ou pour modifier l'aspect de surface d'une pièce, notamment la rugosité, la luminosité ou la brillance (en anglais *« cosmetic finishing »*).

Pour limiter l'impact environnemental et réduire les coûts, les billes sont classiquement récupérées après avoir été projetées, triées pour éliminer les morceaux de billes cassées, puis réutilisées. Les morceaux de billes n'étant pas sphériques, leur projection peut en effet conduire à une altération de la pièce, voire être à l'origine de sa rupture. Le taux de morceaux de billes, c'est-à-dire le rapport du nombre de morceaux de billes sur le nombre de particules récupérées, doit de préférence rester inférieur à 5%.

Classiquement, le tri comporte au moins les trois opérations successives suivantes :

- une aspiration lors de la projection, pour éliminer les petites particules,
- un tamisage, et
- une séparation au moyen d'un séparateur à spirale, ou « spiralé » (en anglais *« spiral separator »*).

L'aspiration et le tamisage permettent de sélectionner les particules en fonction de leurs tailles. Le séparateur spiralé permet de sélectionner les particules en fonction de leur forme.

Le tri est une étape complexe et qui souvent ralentit le grenaillage. En particulier, les capacités de traitement d'un séparateur spiralé sont faibles par rapport aux débits de projection.

Il existe un besoin pour un procédé de grenaillage plus simple et permettant cependant de maintenir la quantité de morceaux de billes dans la poudre projetée à un niveau faible.

Un but de l'invention est de répondre, au moins partiellement, à ce besoin.

Résumé de l'invention

L'invention propose une poudre de grenaillage constituée de particules en céramique, comportant plus de 95% en masse de billes,
présentant une taille médiane D_{50} supérieure à 50 µm et inférieure à 1200 µm, et
présentant une valeur $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$, ou « S », telle que $S \leq -0{,}126.\ln(D_{50}) + 0{,}980$ (1).

Comme cela apparaîtra plus en détail dans la suite de la description, de manière surprenante, la projection d'une telle poudre, présentant une valeur S, ou « span », respectant la relation (1), permet de récupérer une poudre qui, par simple tamisage, aboutit à une poudre recyclée dont le taux de morceaux de billes est très faible. Le recyclage de la poudre projetée est donc rapide et beaucoup moins coûteux que le recyclage selon la technique antérieure.

Une poudre selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- $S \leq -0{,}116.\ln(D_{50}) + 0{,}905$, de préférence $S \leq -0{,}114.\ln(D_{50}) + 0{,}869$, de préférence $S \leq -0{,}107.\ln(D_{50}) + 0{,}800$;
- La poudre comporte plus de 98% en masse de billes ;
- La poudre comporte moins de 5% en nombre de morceaux de billes ;
- La poudre présente une teneur totale en $ZrO_2 + SiO_2 + Al_2O_3 + CeO_2 + Y_2O_3$ supérieure à 80%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- La poudre présente une analyse chimique telle que, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :

  ZrO_2 : 77% - 86% ;
  CeO_2 : 14% - 19% ;
  Oxydes autres que ZrO_2 et CeO_2 : ≤ 3% ;

  ou telle que

  ZrO_2 : 58% - 72% ;
  SiO_2 : 27% - 34% ;
  Al_2O_3 : ≤ 10% ;
  Oxydes autres que ZrO_2, SiO_2 et Al_2O_3 : ≤ 5% ;

  ou telle que

  ZrO_2 : 89% - 96% ;
  Y_2O_3 : 3% - 8% ;

Oxydes autres que ZrO_2 et Al_2O_3 : $\leq 3\%$.

L'invention concerne aussi un procédé de grenaillage comportant les étapes suivantes :

a) projection d'une poudre initiale sur une surface à traiter d'une pièce ;
b) récupération de ladite poudre projetée et traitement de ladite poudre récupérée de manière à obtenir une poudre recyclée ;
c) remplacement, au moins partiel, de ladite poudre initiale par ladite poudre recyclée de manière à obtenir une poudre reconditionnée et reprise à l'étape a) avec la poudre reconditionnée ;

la poudre initiale étant conforme à l'invention.

Comme cela apparaîtra plus en détail dans la suite de la description, la poudre recyclée et la poudre reconditionnée sont de préférence également conformes à l'invention, même avec un traitement de la poudre projetée qui ne comporte pas de tri au moyen d'un séparateur spiralé.

De préférence, le traitement à l'étape b) ne comporte pas d'opération de tri en fonction de la forme des particules de la poudre, et en particulier d'opération de tri au moyen d'un séparateur spiralé.

De préférence, le traitement à l'étape b) ne comporte qu'une ou plusieurs opérations choisies dans le groupe formé par le tamisage et l'aspiration, ladite aspiration pouvant être réalisée avec ou sans dispositif de sélection de taille, comme par exemple un cyclone. De préférence, le procédé ne comporte, comme opérations de tri, qu'une opération de tamisage à l'étape b) et, de préférence, une opération d'aspiration, en particulier une opération d'aspiration pendant la projection à l'étape a).

Le procédé peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- le traitement à l'étape b) est constitué d'un tamisage et, optionnellement, d'une aspiration ;
- la pièce est choisie dans le groupe formé par une pièce automobile, un bijou, une montre, un bracelet, un collier, une bague, une broche, une épingle de cravate, un sac à main, un meuble, un ustensile ménager, une poignée, un bouton, un placage, une partie visible d'un équipement de bien de consommation, une partie de monture de lunettes, un article de vaisselle et un cadre.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'un procédé selon l'invention pour créer des précontraintes de compression sur la surface à traiter, la poudre initiale présentant une taille

médiane D_{50} supérieure à 80 µm et inférieure à 1000 µm, ou pour modifier l'aspect de la surface à traiter, la poudre initiale présentant une taille médiane D_{50} inférieure à 200 µm.

Définitions

Par « bille », on entend une particule présentant une sphéricité, c'est-à-dire un rapport entre son plus petit diamètre de Ferret et son plus grand diamètre de Ferret, supérieure ou égale à 0,75, quelle que soit la façon par laquelle cette sphéricité a été obtenue.

Par « poudre de billes », on entend une poudre comportant plus de 95% en masse de billes.

Par « produit fondu » ou « produit obtenu par fusion », on entend un produit obtenu par solidification, par refroidissement, d'un bain de liquide en fusion. « Un bain de liquide en fusion » est une masse qui, pour conserver sa forme, doit être contenue dans un récipient. Un bain de liquide en fusion peut contenir des parties solides, mais en quantité insuffisante pour qu'elles puissent structurer ladite masse.

On appelle « percentiles » 10 (notée D_{10}), 50 (notée D_{50}), 90 (notée D_{90}) et 99,5 (notée $D_{99,5}$), les tailles de particules correspondant aux pourcentages égaux respectivement à 10%, 50%, 90% et 99,5%, en masse, sur la courbe de distribution granulométrique cumulée des tailles de particules de la poudre, lesdites tailles de particules étant classées par ordre croissant. Selon cette définition 10% en masse des particules de la poudre ont ainsi une taille inférieure à D_{10} et 90% des particules, en masse, présentent une taille supérieure ou égale à D_{10}. Les percentiles sont déterminés à l'aide d'une distribution granulométrique réalisée à l'aide d'un granulomètre laser.

On appelle « taille médiane » d'une poudre de particules, le percentile 50. La taille médiane divise donc les particules de la poudre en première et deuxième populations égales en masse, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une taille supérieure ou égale, ou inférieure respectivement, à la taille médiane.

On appelle « taille maximale » d'une poudre de particules, le percentile 99,5.

Lorsqu'il est fait référence à la zircone ou à ZrO_2, il y a lieu de comprendre (ZrO_2+HfO_2), avec $HfO_2 < 5\%$, de préférence $HfO_2 < 3\%$, de préférence $HfO_2 < 2\%$. En effet, un peu de HfO_2, chimiquement indissociable de ZrO_2 et présentant des propriétés semblables, est toujours naturellement présent dans les sources de zircone. L'oxyde d'hafnium n'est alors pas considéré comme une impureté.

Une teneur totale de plusieurs oxydes, par exemple ZrO_2 + SiO_2 + Al_2O_3 + CeO_2 + Y_2O_3, n'implique pas que chacun desdits oxydes soit présent, même si, dans un mode de réalisation, chacun desdits oxydes est présent.

Le « recouvrement » est le rapport de la surface de la pièce impactée, c'est-à-dire modifiée par l'impact des particules projetées, sur la surface totale vers laquelle la poudre de particules est projetée, c'est-à-dire la surface de la pièce exposée au jet des particules projetées. Le recouvrement est exprimé en pourcentages. Le recouvrement est donc inférieur à 100% tant qu'il existe, au sein de la surface qui croise le jet de particules, des zones non modifiées par les impacts de ces particules.

Le taux de recouvrement, exprimé en pourcentage, est le rapport du temps de traitement sur le temps de traitement permettant d'obtenir un recouvrement égal à 98%. Ainsi un taux de recouvrement égal à 200% exprime le fait que la durée du traitement est égale à deux fois celle nécessaire pour atteindre un recouvrement égal à 98%.

Un matériau « céramique » est classiquement un matériau qui est ni métallique, ni organique.

Un précurseur d'un oxyde est un constituant qui se transforme en ledit oxyde lors de la fabrication d'une poudre selon l'invention.

Sauf mention contraire, les pourcentages utilisés pour caractériser une composition se réfèrent toujours à des pourcentages massiques sur la base des oxydes.

Brève description des figures

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore à la lecture de la description détaillée qui va suivre et à l'examen du dessin annexé dans lequel

- la figure 1 représente, schématiquement, les différentes étapes d'un procédé selon l'invention ; et
- la figure 2 représente une photo d'une poudre recyclée sur laquelle on distingue les billes 10 et les morceaux de billes 12.

Description détaillée

Procédé de fabrication de la poudre

Pour fabriquer une poudre de billes fondues selon l'invention, on peut procéder suivant un procédé comportant les étapes suivantes :

i) préparation d'une charge de départ comportant des constituants des billes à fabriquer et/ou des précurseurs de ces constituants ;
ii) fusion de la charge de départ de manière à former un bain de liquide en fusion ;
iii) coulage du bain de manière à former un filet de liquide en fusion et dispersion de ce filet en gouttelettes ;
iv) refroidissement des gouttelettes de manière à former une poudre de billes;
v) sélection granulométrique de manière que la poudre soit conforme à l'invention.

A l'étape i), des poudres de constituants et/ou de précurseurs sont mélangées de manière à constituer un mélange sensiblement homogène.

La composition de la charge de départ est ajustée de manière à obtenir, à l'issue de l'étape iv), des billes présentant la composition souhaitée. Dans le cadre de la fabrication de billes céramiques, l'analyse chimique des billes est généralement sensiblement identique à celle de la charge de départ. En outre, le cas échéant, l'homme du métier sait comment adapter la composition de la charge de départ pour tenir compte de la présence d'oxydes volatils, ou pour tenir compte de la perte en SiO_2 lorsque la fusion est opérée dans des conditions réductrices.

A l'étape ii), la charge de départ est fondue, de préférence dans un four à arc électrique. L'électrofusion permet en effet la fabrication de grandes quantités de produit avec des rendements intéressants. Mais tous les fours connus sont envisageables, comme un four à induction, un four solaire ou un four à plasma par exemple, pourvu qu'ils permettent de faire fondre, de préférence complètement, la charge de départ. Les conditions peuvent être oxydantes ou réductrices.

A l'étape ii), on peut par exemple utiliser le procédé de fusion à l'arc décrit dans le brevet français n° 1 208 577 et ses additions n° 75893 et 82310.

A l'étape iii), le bain de liquide en fusion est coulé de manière à former un filet et ce filet est dispersé en petites gouttelettes liquides qui, par suite de la tension superficielle, prennent, pour la majorité d'entre elles, une forme sensiblement sphérique. Cette dispersion peut être opérée

par soufflage, notamment avec de l'air et/ou de la vapeur d'eau, ou par tout autre procédé d'atomisation d'une matière fondue connu de l'homme de l'art.

A l'étape iv), les gouttelettes sont refroidies pour se solidifier sous la forme de billes solides. Le refroidissement peut résulter de la dispersion. La vitesse de refroidissement peut être adaptée en fonction du degré de cristallisation souhaité.

Une dispersion par soufflage classique ne permet pas d'obtenir une poudre présentant une distribution granulométrique selon l'invention. A l'étape v), la poudre obtenue subit donc de préférence un tri granulométrique, par exemple par tamisage ou par séparation à air, configuré pour obtenir une distribution granulométrique selon l'invention.

Un double tamisage, à une valeur de coupure supérieure à la taille médiane et à une valeur de coupure inférieure à la taille médiane, permet en particulier de réduire le span S. Plus les deux tamis ont des valeurs de coupure proches, plus le span S de la poudre tamisée est faible.

Pour fabriquer une poudre de billes frittées selon l'invention, on peut procéder suivant un procédé comportant les étapes suivantes :

i') optionnellement broyage d'une ou plusieurs poudres de matières premières apportant des constituants des billes à fabriquer et/ou des précurseurs de ces constituants, de préférence par cobroyage, et dosage desdites poudres de matières premières optionnellement broyées, de manière à obtenir un mélange particulaire présentant une taille médiane inférieure à 0,6 µm,

ii') optionnellement, séchage dudit mélange particulaire,

iii') préparation d'une charge de départ à partir dudit mélange particulaire, optionnellement séché,

iv') mise en forme de la charge de départ sous la forme de billes crues,

v') optionnellement, lavage,

vi') optionnellement, séchage,

vii') frittage de manière à obtenir une poudre de billes frittées,

viii') sélection granulométrique de manière que la poudre soit conforme à l'invention.

A l'étape i'), les poudres de matières premières peuvent être broyées individuellement ou, de préférence, cobroyées, si leur mélange dans des proportions adaptées pour la fabrication de billes céramiques présentant la composition recherchée ne conduit pas à un mélange

particulaire présentant une taille médiane inférieure à 0,6 µm. Ce broyage peut être un broyage humide.

De préférence, un broyage ou un cobroyage est effectué de manière que la taille médiane dudit mélange particulaire soit inférieure à 0,5 µm, de préférence inférieure à 0,4 µm.

A l'étape ii'), optionnelle, le mélange particulaire est séché, par exemple en étuve ou par atomisation, en particulier s'il a été obtenu par broyage humide. De préférence, la température et/ou la durée de l'étape de séchage sont adaptées de manière à ce que l'humidité résiduelle du mélange particulaire soit inférieure à 2%, voire inférieure à 1,5%.

A l'étape iii'), on prépare, de préférence à température ambiante, une charge de départ adaptée au procédé de mise en forme de l'étape iv'), comme cela est bien connu de l'homme du métier.

La charge de départ peut comporter, en plus du mélange particulaire, un solvant, de préférence de l'eau, dont la quantité est adaptée à la méthode de mise en forme de l'étape iv'). La charge de départ est alors constituée du mélange particulaire et du solvant.

A l'étape iv'), tout procédé conventionnel de mise en forme connu pour la fabrication de billes frittées peut être mis en œuvre. Parmi ces procédés, on peut citer :

- les procédés de granulation, mettant par exemple en œuvre des granulateurs, des granulateurs à lit fluidisé, ou des disques de granulation,
- les procédés de gélification,
- les procédés de moulage par injection ou extrusion, et
- les procédés de pressage.

La mise en forme peut en particulier résulter d'un procédé de gélification. A cet effet, un solvant, de préférence de l'eau, est ajouté à la charge de départ de manière à réaliser une suspension. La suspension présente de préférence une teneur massique en matière sèche comprise entre 50 et 70%. La suspension peut encore comporter un ou plusieurs des constituants suivants :

- un dispersant, à raison de 0 à 10%, en pourcentage massique sur la base de la matière sèche ;
- un modificateur de tension de surface, à raison de 0 à 3%, en pourcentage massique sur la base de la matière sèche ;
- un agent gélifiant, ou « agent de gélification », à raison de 0 à 2%, en pourcentage massique sur la base de la matière sèche.

Les dispersants, modificateurs de tension de surface et agents gélifiants sont bien connus de l'homme du métier.

Le mélange particulaire est de préférence ajouté dans un mélange d'eau et de dispersants/défloculants, dans un broyeur à boulets. Après agitation, on ajoute de l'eau dans laquelle a été préalablement dissout un agent gélifiant de manière à obtenir une suspension.

Dans un procédé de gélification, des gouttes de la suspension décrite ci-dessus sont obtenues par écoulement de la suspension à travers un orifice calibré. Les gouttes sortant de l'orifice tombent dans un bain d'une solution de gélification (électrolyte adapté pour réagir avec l'agent gélifiant) où elles durcissent après avoir recouvré une forme sensiblement sphérique.

A l'étape v'), optionnelle, les billes crues obtenues lors de l'étape précédente sont lavées, par exemple à l'eau.

A l'étape vi'), optionnelle, les billes crues, éventuellement lavées, sont séchées, par exemple à l'étuve.

A l'étape vii'), les billes crues, éventuellement lavées et/ou séchées, sont frittées. De préférence, le frittage s'effectue sous air, de préférence dans un four électrique, de préférence à pression atmosphérique.

La température de frittage et la durée de frittage sont adaptées à la composition des billes.

A l'étape vii'), la poudre obtenue subit un tri granulométrique, par exemple par tamisage et/ou par séparation à air, configuré pour obtenir une distribution granulométrique selon l'invention.

Un double tamisage, à une valeur de coupure supérieure à la taille médiane et à une valeur de coupure inférieure à la taille médiane, permet de réduire le span S. Plus les deux tamis ont des valeurs de coupure proches, plus le span S de la poudre tamisée est faible.

Poudre

Les particules d'une poudre selon l'invention peuvent être notamment en un matériau fondu ou en un matériau fritté.

De préférence, une poudre selon l'invention comporte, pour plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% de sa masse, des billes et des morceaux de billes.

Les billes représentent de préférence plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% de la masse des billes et des morceaux de billes.

De préférence, plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 97% en masse des particules de la poudre présentent chacune une sphéricité supérieure à 0,80, de préférence supérieure à 0,85, de préférence supérieure à 0,90, de préférence supérieure à 0,92, de préférence supérieure à 0,94, de préférence supérieure à 0,95.

La sphéricité médiane de la poudre de particules est de préférence supérieure à 0,80, de préférence supérieure à 0,85, de préférence supérieure à 0,90, de préférence supérieure à 0,92, de préférence supérieure à 0,94, de préférence supérieure à 0,95, de préférence supérieure à 0,97, de préférence supérieure à 0,98.

Dans un mode de réalisation, la poudre comporte ainsi plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99% en masse de billes. En particulier, avant la première projection, la poudre initiale est de préférence sensiblement constituée de billes.

De préférence, après la première projection, la poudre récupérée est sensiblement constituée de billes et de morceaux de billes résultant de l'opération de projection.

Les inventeurs ont découvert l'importance de la valeur du rapport S de la poudre initiale sur l'efficacité du tri lors du tamisage de la poudre récupérée. En particulier, de préférence $S \leq -0{,}116.\ln(D_{50}) + 0{,}905$, de préférence $S \leq -0{,}114.\ln(D_{50}) + 0{,}869$, de préférence $S \leq -0{,}107.\ln(D_{50}) + 0{,}800$.

La poudre de particules présente une taille maximale inférieure à 1800 µm, de préférence inférieure à 1500 µm.

De préférence, la poudre de particules présente une taille médiane D_{50} supérieure à 80 µm, de préférence supérieure à 100 µm, de préférence supérieure à 150 µm, de préférence supérieure à 200 µm, de préférence supérieure à 400 µm. Ce mode de réalisation est particulièrement bien adapté pour un grenaillage de précontrainte. En outre, les pertes par aspiration sont diminuées et ladite poudre est plus polyvalente. Elle peut notamment être utilisée dans un équipement à propulsion pneumatique et un équipement propulsion par une turbine.

Dans un mode de réalisation, la poudre de particules présente une taille médiane D_{50} supérieure à 80 µm, de préférence supérieure à 100 µm, de préférence supérieure à 150 µm, de préférence

supérieure à 200 µm, de préférence supérieure à 400 µm et/ou inférieure à 1000 µm, de préférence inférieure à 800 µm. Ce mode de réalisation est particulièrement bien adapté pour un grenaillage de précontrainte.

Dans un mode de réalisation, la poudre de particules présente une taille médiane D_{50} inférieure à 200 µm, de préférence inférieure à 150 µm. Ce mode de réalisation est particulièrement bien adapté pour un grenaillage visant à modifier l'aspect de surface d'une pièce (en anglais *« cosmetic finishing »*).

Pour améliorer l'efficacité du grenaillage, les particules présentent de préférence une masse volumique apparente supérieure à 3,0 g/cm^3, de préférence supérieure à 3,5 g/cm^3, de préférence supérieure à 3,7 g/cm^3, de préférence supérieure à 3,8 g/cm^3, et/ou inférieure à 7,0 g/cm^3, de préférence inférieure à 6,5 g/cm^3, et/ou les particules présentent de préférence une dureté supérieure à 500 $HV_{(0,5/15)}$, de préférence supérieure à 600 $HV_{(0,5/15)}$, de préférence supérieure à 700 $HV_{(0,5/15)}$, de préférence supérieure à 800 $HV_{(0,5/15)}$, de préférence supérieure à 900 $HV_{(0,5/15)}$, et/ou de préférence inférieure à 1300 $HV_{(0,5/15)}$.

Dans un mode de réalisation, les billes de la poudre présentent une surface polie. Avantageusement, la pièce traitée présente un meilleur comportement en fatigue vis-à-vis d'une sollicitation cyclique.

Les particules d'une poudre selon l'invention peuvent être notamment en un matériau choisi parmi les oxydes, les nitrures, les carbures, les borures, les oxycarbures, les oxynitrures et leurs mélanges.

De préférence, les particules sont constituées d'oxydes pour plus de 50%, de préférence pour plus de 70%, de préférence pour plus de 90%, de préférence pour plus de 95%, de préférence pour plus de 97%, de préférence pour plus de 99% de leur masse.

Une poudre selon l'invention peut en particulier présenter une ou plusieurs des caractéristiques de composition suivantes :

- La poudre présente une teneur en ZrO_2 supérieure à 50%, voire supérieure à 60%, voire supérieure à 70% et/ou inférieure à 96%, voire inférieure à 90%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% en masse des particules de la poudre présentent chacune une teneur en ZrO_2 supérieure à 50%, voire supérieure à 60%, voire supérieure à 70% et/ou inférieure à 96%, voire inférieure à 90%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;

- Dans un mode de réalisation, la poudre présente une teneur en SiO_2 supérieure à 10%, voire supérieure à 15%, voire supérieure à 20%, voire supérieure à 25% et/ou inférieure à 45%, voire inférieure à 40%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Dans un mode de réalisation, plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% en masse des particules de la poudre présentent chacune une teneur en SiO_2 supérieure à 10%, voire supérieure à 15%, voire supérieure à 20%, voire supérieure à 25% et/ou inférieure à 45%, voire inférieure à 40%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Dans un mode de réalisation, la poudre présente une teneur en SiO_2 inférieure à 10%, voire inférieure à 5%, voire inférieure à 1%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Dans un mode de réalisation, plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% en masse des particules de la poudre présentent chacune une teneur en SiO_2 inférieure à 10%, voire inférieure à 5%, voire inférieure à 1%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Dans un mode de réalisation, la poudre présente une teneur en Al_2O_3 inférieure à 15%, voire inférieure à 10%, voire inférieure à 5%, voire inférieure à 3%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% en masse des particules de la poudre présentent chacune une teneur en Al_2O_3 inférieure à 15%, voire inférieure à 10%, voire inférieure à 5%, voire inférieure à 3%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Dans un mode de réalisation, la poudre présente une teneur en CeO_2 supérieure à 10%, de préférence supérieure à 14% et/ou inférieure à 20%, de préférence inférieure à 19%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Dans un mode de réalisation, plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% en masse des particules de la poudre présentent chacune une teneur en CeO_2 supérieure à 10%, de préférence supérieure à 14% et/ou inférieure à 20%, de préférence inférieure à 19%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Dans un mode de réalisation, la poudre présente une teneur en Y_2O_3 supérieure à 2%, de préférence supérieure à 3% et/ou inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Dans un mode de réalisation, plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% en masse des particules de la poudre présentent chacune une teneur en Y_2O_3

supérieure à 2%, de préférence supérieure à 3% et/ou inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;

- La poudre présente une teneur totale en $ZrO_2 + SiO_2 + Al_2O_3 + CeO_2 + Y_2O_3$ supérieure à 80%, voire supérieure à 90%, voire supérieure à 95%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% en masse des particules de la poudre présentent chacune une teneur totale en $ZrO_2 + SiO_2 + Al_2O_3 + CeO_2 + Y_2O_3$ supérieure à 80%, voire supérieure à 90%, voire supérieure à 95%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
- Plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% en masse des particules de la poudre présentent sensiblement la même analyse chimique ;
- Dans un mode de réalisation, la poudre, de préférence la poudre et plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% en masse des particules de la poudre présentent l'analyse chimique suivante, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :

  ZrO_2 : 77% - 86% ;

  CeO_2 : 14% - 19% ;

  Oxydes autres que ZrO_2 et CeO_2 : $\leq$ 3%.
- Dans un mode de réalisation, la poudre, de préférence la poudre et plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% en masse des particules de la poudre présentent l'analyse chimique suivante :

  ZrO_2 : 58% - 72% ;

  SiO_2 : 27% - 34% ;

  Al_2O_3 : $\leq$ 10% ;

  Oxydes autres que ZrO_2, SiO_2 et Al_2O_3 : $\leq$ 5% ;
- Dans un mode de réalisation, la poudre, de préférence la poudre et plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% en masse des particules de la poudre présentent l'analyse chimique suivante, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :

  ZrO_2 : 89% - 96% ;

  Y_2O_3 : 3% - 8% ;

  Oxydes autres que ZrO_2 et Al_2O_3 : $\leq$ 3%.

Procédé de grenaillage

A l'étape a), on projette, sur la surface à traiter d'une pièce, la poudre initiale lors du premier cycle d'étapes a) à c), puis la poudre reconditionnée lors des cycles suivants.

Toutes les techniques connues de grenaillage par projection peuvent être mises en œuvre.

De préférence, on ne projette pas de particules métalliques. De préférence on projette exclusivement des particules céramiques.

Dans un mode de réalisation, l'étape a) ne comporte qu'une unique opération de projection, c'est-à-dire qu'après projection de ladite poudre initiale et de la poudre reconditionnée, de préférence plusieurs fois, aucune opération ultérieure de projection n'est effectuée. Dans un mode de réalisation, le procédé ne comporte pas d'étape de projection d'un autre média qu'une poudre selon l'invention.

De préférence, la projection est réalisée au moyen d'une grenailleuse à air comprimé, de préférence à effet venturi ou à pression directe, de préférence à pression directe, ou au moyen d'une grenailleuse à turbine(s).

De préférence, les particules sont projetées à une vitesse supérieure à 40 m/s, de préférence supérieure à 48 m/s, voire supérieure à 50 m/s, voire supérieure à 55 m/s.

De préférence encore, les particules sont projetées suivant une direction formant un angle de projection avec la surface à traiter, l'angle de projection, c'est-à-dire l'angle entre la surface à traiter et ladite direction (l'axe du jet des particules projetées), étant de préférence supérieur à 45°, de préférence supérieur à 50°.

Les particules sont projetées en traversant une buse disposée à une distance, dite « distance de projection », de la surface à traiter, ladite distance de projection étant de préférence supérieure à 5 cm, de préférence supérieure à 10 cm et/ou de préférence inférieure à 30 cm, de préférence inférieure à 25 cm.

La buse de projection de la grenailleuse présente de préférence un diamètre supérieur à 6 mm, de préférence supérieur à 7 mm, et/ou inférieur à 15 mm, de préférence inférieur à 12 mm.

Les particules sont projetées sur la surface en étant portées par un fluide, de préférence l'air, dont la surpression (pression supplémentaire au-delà de la pression atmosphérique) est de préférence supérieure à 0,5 bar, de préférence supérieure à 1 bar et/ou de préférence inférieure à 4 bar, de préférence inférieure à 3 bar.

De préférence, le procédé comporte une aspiration, de préférence lors de l'étape a) de projection, afin de limiter la quantité de petites particules.

Les particules sont projetées avec un taux de recouvrement de préférence supérieur à 100%, de préférence supérieur à 120%, voire supérieur à 150% et/ou de préférence inférieur à 300%, de préférence inférieur à 250%, de préférence inférieur à 200%.

La surface à traiter peut subir, avant traitement par projection, un prétraitement, par exemple un polissage, par exemple de type miroir. Dans un mode de réalisation, la surface à traiter ne comporte pas de revêtement. Dans un mode de réalisation, la surface à traiter est en un matériau métallique, de préférence sous la forme d'un métal ou d'un alliage métallique, de préférence en acier, en aluminium ou en titane.

La surface à traiter peut être notamment une surface d'une pièce automobile, et notamment être choisie parmi un pignon, un arbre de transmission, un ressort, une barre de torsion, une bielle, et un vilebrequin.

Dans un mode de réalisation, la surface à traiter est une surface d'une pièce choisie dans le groupe formé par un bijou, une montre, un bracelet, un collier, une bague, une broche, une épingle de cravate, un sac à main, un meuble, un ustensile ménager, une poignée, un bouton, un placage, une partie visible d'un équipement de bien de consommation, une partie de monture de lunettes, un article de vaisselle et un cadre.

A l'étape b), les particules qui ont été projetées sur la surface à traiter sont récupérées. Classiquement, après avoir heurté la surface à traiter, les particules tombent dans le fond de la cabine de projection, où elles peuvent être récupérées.

Classiquement, la poudre initialement projetée est sensiblement constituée de billes. Une partie de ces billes se brisent lors de l'impact contre la surface à traiter. La poudre récupérée est alors sensiblement constituée des morceaux de billes cassées et des billes qui ont résisté à l'impact.

La poudre récupérée subit alors une opération de tri afin de limiter le taux de morceaux de billes. De manière surprenante, un simple tamisage, par exemple sur un tamis de mailles carrées, permet de séparer une partie substantielle des morceaux de billes. La maille du tamis est adaptée en fonction de la taille des particules de la poudre projetée. De simples essais permettent d'optimiser la maille pour maximiser la quantité de morceaux de billes extraits.

De préférence, l'étape b) ne comporte pas d'opération de tri en fonction de la forme des particules, par exemple au moyen d'un séparateur spiralé.

La poudre récupérée et traitée pour en extraire des morceaux de billes (ou « poudre recyclée ») est avantageusement adaptée pour une nouvelle projection. En particulier, elle peut être immédiatement renvoyée vers la grenailleuse pour être à nouveau projetée.

La poudre recyclée peut être également préalablement mélangée avec de la poudre initiale.

La quantité de poudre initiale dans la poudre reconditionnée est de préférence ajustée pour compenser la quantité de billes extraites lors du traitement de l'étape b). Autrement dit, de préférence on réinjecte toute la poudre recyclée et on la complète, autant que nécessaire, avec de la poudre initiale.

On appelle « poudre reconditionnée » la poudre qui est projetée après le premier cycle d'étapes a) à c).

A l'étape c), la poudre reconditionnée (poudre recyclée ou mélange de poudre recyclée et de poudre initiale) remplace ainsi partiellement, voire totalement la poudre initiale, puis on reprend à l'étape a) avec la poudre reconditionnée.

Exemples

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

Protocoles de mesure

Pour déterminer la sphéricité d'une bille, les plus petit et plus grand diamètres de Ferret sont mesurés sur un Camsizer XT commercialisé par la société Horiba.

La masse volumique apparente d'une poudre a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium automatique Accupyc 1330.

La microdureté a été mesurée à l'aide d'un micro-duromètre Vickers Zwick 3212. Les valeurs sont obtenues à partir d'indentations Vickers à une charge 0,5 kg, ladite charge étant appliquée pendant un temps égal à 15 secondes ($HV_{(0,5/15)}$.

L'analyse chimique des poudres a été déterminée par fluorescence aux rayons X.

L'analyse granulométrique a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser Camsizer XT commercialisé par la société Horiba.

Pour déterminer la capacité, pour une poudre initiale, d'être recyclée après un simple tamisage, une quantité de 100 g de ladite poudre a été projetée, avec recirculation sur une surface à traiter en acier XC65, au moyen d'un pistolet à effet Venturi muni d'une buse de projection de diamètre

8 mm, disposée à 150 mm de la surface à traiter, avec un angle de projection de 85° et à une surpression égale à 4 bar. La projection a été poursuivie pendant 10 minutes.

A l'issue du traitement, les particules ayant frappé la surface à traiter (constituant la poudre récupérée) ont été récupérées et tamisées à l'aide d'un tamis à mailles carrées d'ouverture égale à « X » µm. Seul le refus au tamis (poudre recyclée) a été conservé.

Des clichés d'au moins 600 particules de la poudre recyclée ont été réalisés, à l'aide d'un microscope optique ou d'un microscope électronique à balayage, en fonction de la taille médiane de la poudre, chaque cliché représentant entre 100 et 200 particules.

Le nombre de billes et le nombre de morceaux de billes ont été déterminés sur chaque cliché. Les morceaux de billes se reconnaissent facilement du fait qu'elles présentent des arêtes (voir la figure 2). Le taux de morceaux de billes est évalué par le nombre total de morceaux de billes divisé par le nombre total de particules observées.

On considère que les résultats sont particulièrement satisfaisants si le taux de morceaux de billes est inférieur ou égal à 5%, de préférence inférieur ou égal à 4%, de préférence inférieur ou égal à 3%, de préférence inférieur ou égal à 2%, de préférence inférieur ou égal à 1%.

Poudres testées

Les poudres des exemples 2, 4 et 6 sont destinées à servir de bases de comparaison pour les poudres des exemples 1, 3 et 5, respectivement. Deux poudres ne sont en effet comparables que si elles présentent des tailles médianes sensiblement identiques.

La poudre initiale de l'exemple 1, hors invention, est une poudre de billes de Microblast® B120 commercialisée par la société Saint-Gobain Zirpro.

La poudre initiale de l'exemple 2, selon l'invention, est une poudre de billes Microblast® B120, qui a été tamisée de manière à récupérer les billes passant à travers un tamis de maille carrée d'ouverture égale à 106 µm et ne passant pas à travers un tamis de maille carrée d'ouverture égale à 90 µm, ledit tamisage étant effectué sur une tamiseuse AS 200 commercialisée par la société Retsch. Ce traitement a permis d'obtenir une distribution granulométrique selon l'invention.

La poudre initiale de l'exemple 3, hors invention, est une poudre de billes de Zirshot® Z425 commercialisée par la société Saint-Gobain Zirpro.

La poudre initiale de l'exemple 4, selon l'invention, est une poudre de billes Zirshot® Z425, qui a été tamisée de manière à récupérer les billes passant à travers un tamis de maille carrée d'ouverture égale à 450 µm et ne passant pas à travers un tamis de maille carrée d'ouverture égale à 540 µm, ledit tamisage étant effectué sur une tamiseuse AS 200 commercialisée par la société Retsch. Ce traitement a permis d'obtenir une distribution granulométrique selon l'invention.

La poudre initiale de l'exemple 5, hors invention, est une poudre de billes de Zirshot® Z850 commercialisée par la société Saint-Gobain Zirpro.

La poudre initiale de l'exemple 6, selon l'invention, est une poudre de billes Zirshot® Z850, qui a été tamisée de manière à récupérer les billes passant à travers un tamis de maille carrée d'ouverture égale à 900 µm et ne passant pas à travers un tamis de maille carrée d'ouverture égale à 1000 µm, ledit tamisage étant effectué sur une tamiseuse AS 200 commercialisée par la société Retsch. Ce traitement a permis d'obtenir une distribution granulométrique selon l'invention.

Après essai de projection, les poudres des exemples ont été tamisées à l'aide d'un tamis à mailles carrées d'ouverture égale à X µm figurant dans le tableau 1 suivant.

Exemple	1 (*)	2	3(*)	4	5(*)	6
X (µm)	63	63	425	425	850	850

(*) hors invention

Tableau 1

Résultats

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 2 suivant.

	Exemples	1 (*)	2	3(*)	4	5(*)	6
Caractéristiques des poudres de billes initiales							
Analyse chimique (en % en masse sur la base des oxydes)	ZrO_2	65,6					
	SiO_2	28,8					
	Al_2O_3	4,8					
	Autres oxydes	0,8					
Caractéristiques granulométriques	D_{50} (µm)	92	95	500	478	1012	1010
	$D_{99,5}$ (µm)	183	168	826	752	1450	1433
	D_{90} (µm)	127	112	587	525	1090	1065
	D_{10} (µm)	61	80	433	440	919	959
	$S = ((D_{90}-D_{10})/D_{50})$	0,72	0,34	0,31	0,18	0,17	0,10
	$-0,126.\ln(D_{50}) + 0,980$	0,41	0,41	0,20	0,20	0,11	0,11
	$-0,116.\ln(D_{50}) + 0,905$	0,38	0,38	0,18	0,19	0,10	0,10
	$-0,114.\ln(D_{50}) + 0,869$	0,35	0,35	0,16	0,17	0,08	0,08
	$-0,107.\ln(D_{50}) + 0,800$	0,32	0,31	0,14	0,14	0,06	0,06
Autres caractéristiques physiques	Sphéricité médiane	0,89	0,90	0,95	0,95	0,95	0,95
	masse volumique apparente (g/cm^3)	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85
	Dureté $HV_{(0,5/15)}$	700	700	700	700	700	700
Résultat après essai de projection							
Taux de morceaux de billes (%)		7	4	7	4	6	3

(*) hors invention

Tableau 2

Une comparaison de l'exemple 1, hors invention, et de l'exemple 2 montre qu'après projection, une unique opération de tamisage à l'aide d'un tamis de maille carrée d'ouverture égale à 63 µm permet d'obtenir des taux de morceaux de billes de 4% dans la poudre selon l'invention et de 7% dans la poudre comparative.

Une comparaison de l'exemple 3, hors invention, et de l'exemple 4 montre, qu'après projection, une unique opération de tamisage à l'aide d'un tamis de maille carrée d'ouverture égale à 425 µm permet d'obtenir des taux de morceaux de billes de 4% dans la poudre selon l'invention et de 7% dans la poudre comparative.

Une comparaison de l'exemple 5, hors invention, et de l'exemple 6 montre, qu'après projection, une unique opération de tamisage à l'aide d'un tamis de maille carrée d'ouverture égale à 850 µm permet d'obtenir des taux de morceaux de billes de 3% dans la poudre selon l'invention et de 6% dans la poudre comparative.

Comme cela apparaît clairement à présent, l'invention permet de réduire de 42% à 50% le taux de morceaux de billes, jusqu'à des valeurs autorisant un recyclage immédiat, alors même qu'elle ne met en œuvre que des moyens de tri beaucoup plus simples que ceux utilisés jusqu'à présent.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples et modes de réalisation décrits ci-dessus.

REVENDICATIONS

1. Poudre de grenaillage constituée de particules en céramique,
comportant plus de 95% en masse de billes,
présentant une taille médiane D_{50} supérieure à 50 µm et inférieure à 1200 µm, et
présentant une valeur $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$, ou « S », telle que

$$S \leq -0{,}126.\ln(D_{50}) + 0{,}980 \qquad (1)$$

D_{10}, D_{50} et D_{90} étant des tailles de particules correspondant aux pourcentages égaux respectivement à 10%, 50% et 90% en volume, sur la courbe de distribution granulométrique cumulée des tailles de particules de la poudre, lesdites tailles de particules étant classées par ordre croissant et étant exprimés en µm,
une bille étant une particule présentant une sphéricité supérieure ou égale à 0,75.

2. Poudre selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle

$$S \leq -0{,}116.\ln(D_{50}) + 0{,}905.$$

3. Poudre selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle

$$S \leq -0{,}114.\ln(D_{50}) + 0{,}869.$$

4. Poudre selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle

$$S \leq -0{,}107.\ln(D_{50}) + 0{,}800.$$

5. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant plus de 98% en masse de billes.

6. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant moins de 5% en nombre de morceaux de billes.

7. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une teneur totale en $ZrO_2 + SiO_2 + Al_2O_3 + CeO_2 + Y_2O_3$ supérieure à 80%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes.

8. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une analyse chimique telle que, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :

ZrO_2 : 77% - 86% ;

CeO_2 : 14% - 19% ;

Oxydes autres que ZrO_2 et CeO_2 : ≤ 3% ;

ou telle que

ZrO_2 : 58% - 72% ;

SiO_2 : 27% - 34% ;

Al_2O_3 : ≤ 10% ;

Oxydes autres que ZrO_2, SiO_2 et Al_2O_3 : ≤ 5% ;

ou telle que

ZrO_2 : 89% - 96% ;

Y_2O_3 : 3% - 8% ;

Oxydes autres que ZrO_2 et Al_2O_3 : ≤ 3%.

9. Procédé de grenaillage comportant les étapes suivantes :
   a) projection d'une poudre initiale sur une surface à traiter d'une pièce ;
   b) récupération de ladite poudre projetée et traitement de ladite poudre récupérée de manière à obtenir une poudre recyclée ;
   c) remplacement, au moins partiel, de ladite poudre initiale par ladite poudre recyclée de manière à obtenir une poudre reconditionnée, et reprise à l'étape a) avec la poudre reconditionnée ;

   la poudre initiale étant conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.

10. Procédé selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel le traitement à l'étape b) ne comporte pas d'opération de tri en fonction de la forme des particules de la poudre.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, dans lequel le traitement à l'étape b) ne comporte pas d'opération de tri au moyen d'un séparateur spiralé.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans lequel le traitement à l'étape b) est constitué d'un tamisage et, optionnellement, d'une aspiration.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, la pièce étant choisie dans le groupe formé par une pièce automobile, un bijou, une montre, un bracelet, un collier, une bague, une broche, une épingle de cravate, un sac à main, un meuble, un ustensile ménager, une poignée, un bouton, un placage, une partie visible d'un

équipement de bien de consommation, une partie de monture de lunettes, un article de vaisselle et un cadre.

14. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 pour créer des précontraintes de compression sur la surface à traiter, la poudre initiale présentant une taille médiane D_{50} supérieure à 80 µm et inférieure à 1000 µm, ou pour modifier l'aspect de la surface à traiter, la poudre initiale présentant une taille médiane D_{50} inférieure à 200 µm.

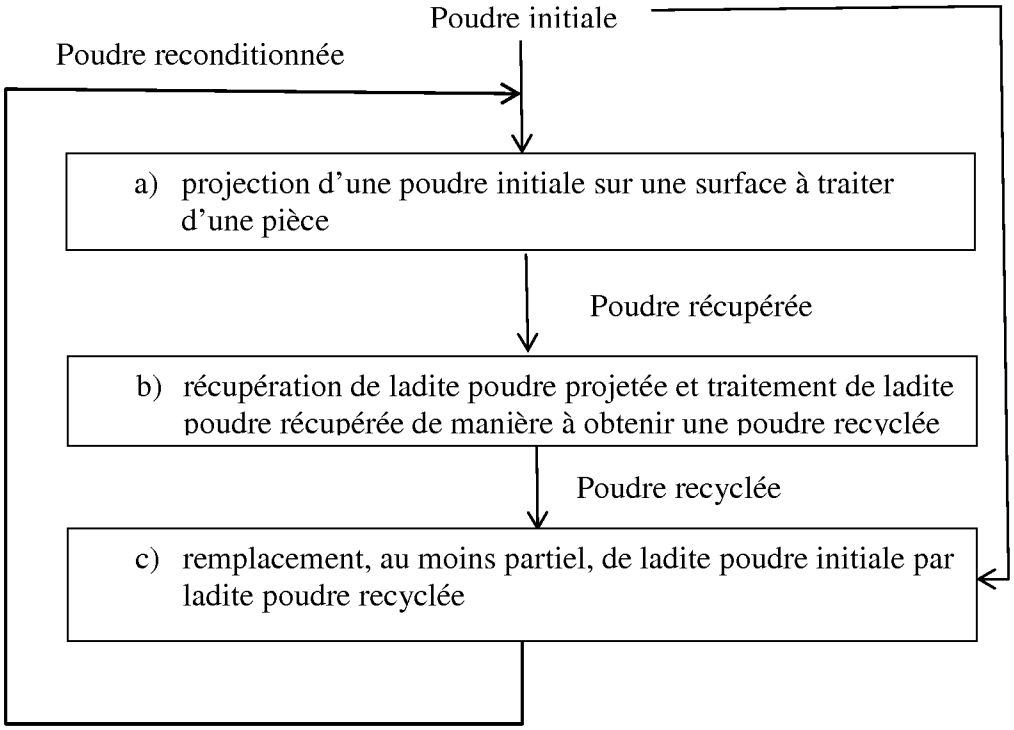

Poudre initiale
Poudre reconditionnée
a) projection d'une poudre initiale sur une surface à traiter d'une pièce
Poudre récupérée
b) récupération de ladite poudre projetée et traitement de ladite poudre récupérée de manière à obtenir une poudre recyclée
Poudre recyclée
c) remplacement, au moins partiel, de ladite poudre initiale par ladite poudre recyclée

Fig. 1

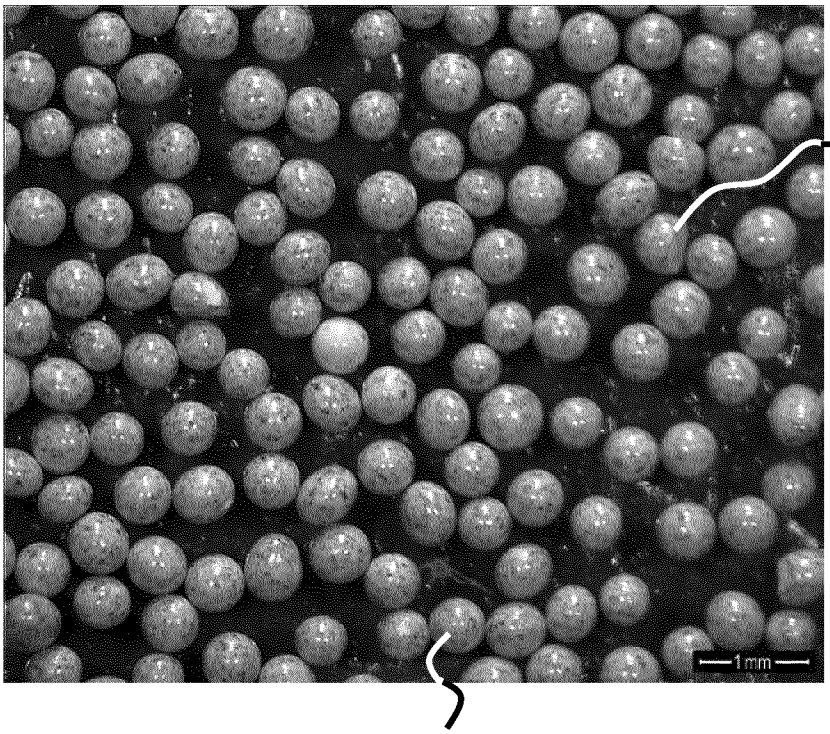


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2019/063808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B24C 1/10(2006.01)i; ***B24C 11/00***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B24C; C21D; C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2925378 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 26 June 2009 (2009-06-26) page 4, line 5 - line 9; claims 1,5,6; table 1	1-14
A	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2002, No. 53, AN 2002-494216, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002789050 & JP 2002114968 A (MARUO CALCIUM CO LTD) 16 April 2002 (2002-04-16) abstract; tables 1,2	1-14
A	JP 2001113465 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 24 April 2001 (2001-04-24) tables 1,2	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 August 2019	**22 August 2019**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Plastiras, Dimitrios** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2019/063808

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
FR 2925378 A1	26 June 2009	AT 516924 T	15 August 2011
		CN 101970176 A	09 February 2011
		EP 2231363 A2	29 September 2010
		ES 2369817 T3	07 December 2011
		FR 2925378 A1	26 June 2009
		JP 5466170 B2	09 April 2014
		JP 2011506120 A	03 March 2011
		US 2011053463 A1	03 March 2011
		WO 2009081026 A2	02 July 2009
JP 2002114968 A	16 April 2002	JP 3746962 B2	22 February 2006
		JP 2002114968 A	16 April 2002
JP 2001113465 A	24 April 2001	JP 4247945 B2	02 April 2009
		JP 2001113465 A	24 April 2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2019/063808

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B24C1/10 B24C11/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B24C C21D C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 925 378 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 26 juin 2009 (2009-06-26) page 4, ligne 5 - ligne 9; revendications 1,5,6; tableau 1	1-14
A	DATABASE WPI Week 200253 Thomson Scientific, London, GB; AN 2002-494216 XP002789050, -& JP 2002 114968 A (MARUO CALCIUM CO LTD) 16 avril 2002 (2002-04-16) abrégé; tableaux 1,2	1-14
A	JP 2001 113465 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 24 avril 2001 (2001-04-24) tableaux 1,2	1-14

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
15 août 2019	22/08/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Plastiras, Dimitrios

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2019/063808

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2925378 A1	26-06-2009	AT 516924 T	15-08-2011
		CN 101970176 A	09-02-2011
		EP 2231363 A2	29-09-2010
		ES 2369817 T3	07-12-2011
		FR 2925378 A1	26-06-2009
		JP 5466170 B2	09-04-2014
		JP 2011506120 A	03-03-2011
		US 2011053463 A1	03-03-2011
		WO 2009081026 A2	02-07-2009
JP 2002114968 A	16-04-2002	JP 3746962 B2	22-02-2006
		JP 2002114968 A	16-04-2002
JP 2001113465 A	24-04-2001	JP 4247945 B2	02-04-2009
		JP 2001113465 A	24-04-2001