



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Numéro de publication :

**0 125 161
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
16.06.87

(51) Int. Cl.⁴ : **B 22 F 9/12**

(21) Numéro de dépôt : **84400733.6**

(22) Date de dépôt : **12.04.84**

(54) Procédé de fabrication de poudres métalliques à partir d'un matériau métallique en fusion.

(30) Priorité : **04.05.83 FR 8307414**

(43) Date de publication de la demande :
14.11.84 Bulletin 84/46

(45) Mention de la délivrance du brevet :
16.06.87 Bulletin 87/25

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(56) Documents cités :
EP-A- 0 009 433
DE-C- 903 777
FR-A- 2 299 932

(73) Titulaire : **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE**
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cedex 07 (FR)

(72) Inventeur : **Goursat, Albert-Gilbert**
17, Rue Cézanne
F-78190 Voisins-le-Bretonneux (FR)
Inventeur : **Vernet, Gilles**
48, Rue du Montparnasse
F-75014 Paris (FR)
Inventeur : **Rimbert, Jean-Francis**
23, Avenue de la Republique
F-91430 Igny (FR)
Inventeur : **Foulard, Jean**
15, Rue la Sablière
F-94480 Ablon (FR)
Inventeur : **Daric, Thierry**
8, Rue des Récollets
F-78000 Versailles (FR)
Inventeur : **Bigot, Jean**
16, Rue Alexandre Foudrier
F-91560 Crosne (FR)

(74) Mandataire : **Leclercq, Maurice et al**
**L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE 75, Quai d'Orsay**
F-75321 Paris Cedex 07 (FR)

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de poudres métalliques, notamment de poudres ultra-fines, à partir d'un matériau métallique en fusion.

Par « poudres métalliques », on entend des poudres constituées par des particules solides soit d'un métal unique tel que le fer, le zinc, le magnésium, etc..., soit d'un alliage métallique par exemple un alliage magnésium-zinc, soit encore d'un composé métallique, par exemple oxyde de zinc, nitrure de magnésium, etc...

Par « matériau métallique » on entend, soit un métal pur ou sensiblement pur, soit un alliage de deux ou plusieurs métaux.

Parmi les procédés connus jusqu'à présent selon lesquels on cherche, soit à obtenir des poudres métalliques ultra-fines à partir d'un bain métallique (métal pur ou alliage), soit à éliminer sélectivement un ou plusieurs métaux sous forme de particules solides à partir d'un mélange de métaux en fusion, on peut citer le procédé décrit dans EP-A-0 009 433 (brevet français n° 78.26.648 du 18 septembre 1978, au nom du demandeur). Ce procédé met en œuvre le principe de la transformation en particules solides de la vapeur d'un matériau métallique en fusion par abaissement de la température de ladite vapeur. Il consiste à déverser sur le bain métallique, porté à une température telle que sa tension de vapeur soit d'au moins 1 mm de mercure, un fluide cryogénique en phase liquide, à évacuer hors de l'enceinte le fluide cryogénique qui contient, en suspension, les particules solides formées, à séparer ces dernières dudit fluide et à les collecter pour obtenir la poudre précitée. Selon ce procédé, l'emploi d'un fluide cryogénique en phase liquide permet un refroidissement très rapide des vapeurs métalliques provenant du bain et leur passage direct de l'état gazeux à l'état solide.

Le procédé, décrit dans EP-A-0 009 433, présente l'avantage de permettre d'obtenir, soit à partir d'un métal pur, soit à partir d'alliages, des particules solides ayant une forme régulière et une granulométrie faible (de 100 Å à 2 000 Å). Toutefois, ce procédé présente l'inconvénient de n'être utilisable que pour l'obtention de poudres de métaux dont la tension de vapeur correspond à des températures de moyenne importance. Par exemple, avec des métaux volatils tels que le plomb, le zinc, le magnésium, il suffit de fondre le métal à des températures inférieures à 1 000 °C. Par contre, avec des métaux moins volatils tels que le fer, le nickel, le cobalt, il est nécessaire d'atteindre des températures de fusion supérieures à 2 300 °C. Or, les matériaux constituant généralement les creusets de fusion de métaux n'ont pas une tenue mécanique suffisante pour résister à des températures supérieures à 2 000 °C.

L'invention a justement pour objet un procédé qui pallie les inconvénients rappelés ci-dessus et permet d'obtenir des poudres d'éléments dont la

tension de vapeur correspond à des températures très importantes.

Le procédé de fabrication de poudre métallique conforme à l'invention consiste à mettre en contact avec un fluide cryogénique en phase liquide, dans une enceinte de traitement fermée, un matériau métallique, chauffé à une température telle que sa tension de vapeur soit d'au moins 1 mm de mercure, à évacuer hors de l'enceinte le fluide cryogénique qui contient, en suspension, les particules solides formées, à séparer ces dernières dudit fluide, et à les collecter pour obtenir la poudre métallique précitée. Il se caractérise en ce que, par induction de courant de haute fréquence, on chauffe et on maintient en lévitation dans le liquide cryogénique ledit matériau métallique.

Comme on le sait, le principe de la fusion en lévitation est de placer une pièce métallique dans un inducteur de forme convenable parcouru par des courants de haute fréquence. Selon le principe de la fusion en lévitation, l'interaction entre le champ magnétique et les courants induits dans la pièce métallique permet à celle-ci de flotter, de léviter, sans aucun contact avec un support matériel. Ainsi, le fait que, conformément à l'invention, on chauffe le matériau métallique par fusion en lévitation permet de pouvoir le porter sans problème à des températures supérieures à 2 000 °C et d'obtenir, grâce à la mise en contact avec le liquide cryogénique, des particules solides à partir de métaux qui ne sont volatils qu'à des températures très élevées.

D'autre part, lorsqu'on maintient, selon l'invention, le matériau métallique en fusion dans le liquide cryogénique, ce dernier, séparé dudit matériau par une couche gazeuse en raison du phénomène de caléfaction, se réchauffe au voisinage du matériau métallique en fusion; les vapeurs froides ainsi formées condensent les vapeurs métalliques provenant du matériau et les transforment immédiatement en particules solides qui sont entraînées vers le haut par les vapeurs restantes du liquide cryogénique. Il en résulte un déplacement de l'équilibre métal liquide — métal vapeur qui entraîne l'aspiration d'autres vapeurs métalliques qui sont immédiatement condensées sous forme de particules solides et entraînées vers le haut.

Selon l'invention, on maintient l'enceinte de traitement, soit à la pression atmosphérique, soit à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Le fait de travailler à une pression supérieure à la pression atmosphérique permet d'augmenter la vitesse de production des poudres métalliques. En effet, lorsqu'on utilise une pression de travail plus grande, la couche gazeuse, entourant et séparant le matériau métallique en fusion du liquide cryogénique, est moins épaisse: ainsi, les vapeurs froides du liquide cryogénique refroidissent plus rapidement les vapeurs métalliques et, en conséquence, le phénomène d'aspira-

tion décrit ci-dessus est plus rapide.

De plus, comme, conformément à l'invention, le métal est chauffé en lévitation, il est soumis à un brassage provoqué par les courants de circulation dus à l'interaction entre champ magnétique et courants induits au sein dudit métal ; ceci accroît et renouvelle les échanges thermiques avec le liquide cryogénique.

Selon une caractéristique de l'invention, dans le cas où l'on désire fabriquer des poudres d'un métal unique ou des poudres d'alliage métallique, le fluide cryogénique utilisé est un fluide inerte chimiquement vis-à-vis du matériau métallique, tel que l'azote, l'argon, l'hélium. Pour fabriquer des poudres d'alliage métallique, le matériau métallique de départ peut :

soit être constitué par un mélange de métaux qui ont sensiblement la même tension de vapeur (par exemple un mélange fer-nickel),

soit être constitué par un mélange de métaux dont la composition est telle qu'elle compense la différence entre les tensions de vapeur des métaux purs le constituant (par exemple, en partant d'un mélange fer-manganèse à faible concentration en manganèse, on peut obtenir une poudre fer-manganèse à 20 % de manganèse du fait que le manganèse est beaucoup plus volatil que le fer).

Selon une autre caractéristique de l'invention, dans le cas où l'on désire fabriquer des poudres de composés métalliques tels que oxydes, nitrures, hydrures, le fluide cryogénique utilisé est un fluide chimiquement actif choisi en fonction du composé métallique désiré.

Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit en référence à la figure jointe qui représente schématiquement, à titre d'exemple, une installation de mise en œuvre d'un mode de réalisation du procédé considéré.

L'installation représentée à la figure jointe comporte une enceinte de traitement 1 en quartz, fermée, donc isolée de l'atmosphère ambiante, munie d'un conduit 2 d'alimentation en liquide cryogénique et munie à sa partie supérieure d'une conduite d'évacuation 3 qui débouche dans un récipient de récupération 4. Un dispositif de fusion en lévitation, dont seules les spires 5 de l'inducteur sont représentées, est placé au voisinage de la partie inférieure de l'enceinte 3 ; l'inducteur utilisé est un inducteur de type connu, constitué d'un enroulement conique de quelques spires (tubes de cuivre refroidis par un courant d'eau) surmonté d'une ou deux spires se développant en sens inverse.

On introduit de l'argon liquide par le conduit 2 à un débit suffisant pour qu'en permanence le bain d'argon liquide 6 remplisse à peu près la moitié de l'enceinte 1 afin que le matériau métallique 7, chauffé en lévitation, soit constamment immergé dans ledit bain 6. On contrôle le niveau du bain d'argon liquide 6 grâce à un détecteur de niveau 8.

Lorsque le matériau métallique 7 atteint une température supérieure à 2 000 °C, il se forme

dans le bain d'argon 6 une suspension de particules métalliques. Les vapeurs d'argon qui se forment entraînent ces particules métalliques dans la conduite d'évacuation 3 et les amènent dans le récipient de récupération 4.

Le récipient 4 contient un liquide organique 9, inerte chimiquement vis-à-vis du métal constituant les particules, tel qu'un hydrocarbure, par exemple l'hexane, et la conduite 3 plonge dans ledit liquide 9. Il y a barbotage de l'argon gazeux contenant les particules dans l'hexane ; l'argon gazeux est évacué par un conduit 10 débouchant dans la partie supérieure du récipient 4 et les particules métalliques restent en suspension dans l'hexane qui joue ensuite le rôle de liquide de conditionnement.

Pour éviter un problème de congélation éventuelle de l'hexane, un ruban 11, comportant des résistances chauffantes alimentées par un générateur électrique 12, est enroulé sur une partie de la conduite 3.

Lorsque l'on souhaite interrompre la production de poudres, on arrête le chauffage par induction, ce qui supprime le phénomène de lévitation. C'est pourquoi, pour éviter que le matériau 7 surchauffé n'endommage l'enceinte en quartz 1, on place dans le fond de cette dernière un creuset 13 en alumine.

Bien entendu, on peut disposer plusieurs récipients de récupération contenant de l'hexane, soit en parallèle si on a un fort débit d'argon gazeux qui risque de nuire à la régularité du barbotage, soit en série si on désire éliminer complètement les poudres de l'argon gazeux.

D'autre part, on a décrit ci-dessus un mode de récupération des poudres formées par barbotage dans un liquide organique, ledit liquide organique remplissant ensuite le rôle d'une réserve desdites poudres les contenant en suspension. On peut tout aussi bien collecter les poudres par filtrage, gravité, etc...

L'invention s'applique avantageusement à la fabrication de poudres métalliques ultra-fines à partir de métaux peu volatils, ces poudres pouvant être constituées soit d'un métal unique, soit d'un alliage métallique, soit d'un composé métallique ; elle peut également s'appliquer à l'élimination sélective d'un ou plusieurs métaux sous forme de poudre à partir d'un mélange de métaux en fusion.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une poudre métallique ou d'un composé métallique par abaissement de la température de la vapeur d'un matériau métallique en fusion entraînant la transformation de ladite vapeur en particules solides, selon lequel on met en contact avec un fluide cryogénique en phase liquide, dans une enceinte de traitement fermée, un matériau métallique chauffé à une température telle que sa tension de vapeur soit d'au moins 1 mm de mercure, on évacue hors de l'enceinte le fluide cryogénique qui contient,

en suspension, les particules solides formées, on sépare ces dernières dudit fluide, et on les collecte pour obtenir la poudre métallique précitée, caractérisé en ce que, par induction de courant de haute fréquence, on chauffe et on maintient en lévitation dans le liquide cryogénique ledit matériau métallique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit le fluide cryogénique et on l'évacue de ladite enceinte de façon continue.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on évacue le fluide cryogénique de ladite enceinte en phase gazeuse.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on sépare les particules solides du fluide cryogénique et on les collecte par barbotage dans un liquide.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le liquide de barbotage est un liquide inerte chimiquement vis-à-vis du métal constituant lesdites particules.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le liquide de barbotage est un liquide organique, tel que l'hexane.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le matériau métallique est un métal pur ou sensiblement pur.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le matériau métallique est un alliage de deux ou plusieurs métaux.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le fluide cryogénique est un fluide inerte chimiquement vis-à-vis du matériau métallique tel que l'azote, l'argon, l'hélium.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le fluide cryogénique est un fluide chimiquement actif, choisi en fonction du composé métallique désiré.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on maintient l'enceinte de traitement à une pression égale à la pression atmosphérique.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on maintient l'enceinte de traitement à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Claims

1. Process for producing a metallic powder or of a metallic compound by reduction of the temperature of the vapor of a metallic material in fusion entraining the transformation of the said vapor in solid particles, according to which one brings in contact a metallic material with a cryogenic fluid in liquid phase in a closed treatment container, which metallic material is heated to a temperature such that the tension of the vapor thereof is at least 1 mm mercury, one exhausts the cryogenic fluid containing in suspension the formed solid particles from the container, one separates the particles from the said fluid, and one collects them in order to obtain the afore-mentioned metallic powder, characterized

in that one heats and one maintains the said metallic material in levitation in the cryogenic liquid, by induction of current of high frequency.

2. Process according to claim 1, characterized in that one introduces the cryogenic fluid and one discharges the fluid from the said container continuously.

3. Process according to one of the claims 1 or 2, characterized in that one discharges the cryogenic fluid from the said container in gaseous phase.

4. Process according to one of the claims 1 to 3, characterized in that one separates the solid particles from the cryogenic fluid and one collects them by bubbling in the liquid.

5. Process according to claim 4, characterized in that the bubbling liquid is a liquid chemically inert against the metal constituting the said particles.

6. Process according to claim 5, characterized in that the bubbling liquid is an organic liquid, such as hexane.

7. Process according to any of the claims 1 to 6, characterized in that the metallic material is a pure or essentially pure metal.

8. Process according to any of the claims 1 to 6, characterized in that the metallic material is an alloy of two or a plurality of metals.

9. Process according to any of the claims 1 to 6, characterized in that the cryogenic fluid is a fluid chemically inert against the metallic material, such as nitrogen, argon, helium.

10. Process according to any of the claims 1 to 8, characterized in that the cryogenic fluid is a fluid chemically active, selected in response to the desired metallic compound.

11. Process according to any of the claims 1 to 10, characterized in that one maintains the treatment container on a pressure equal to the atmospheric pressure.

12. Process according to any of the claims 1 to 10, characterized in that one maintains the treatment container on a pressure superior to the atmospheric pressure.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines metallischen Pulvers oder einer metallischen Verbindung durch Verringern der Temperatur des Dampfes eines metallischen Materiales in Schmelze mit Umwandlung dieses Dampfes in feste Teilchen, wobei man mit einem Tieftemperaturfluid in flüssiger Phase in einem geschlossenen Behandlungsbehälter ein metallisches Material in Berührung bringt, welches auf eine Temperatur derart erwärmt ist, daß seine Dampfspannung mindestens 1 mm Quecksilber beträgt, man aus dem Behälter das Tieftemperaturfluid, welches die gebildeten festen Teilchen in Suspension enthält, abzieht, letztere aus dem Fluid separiert und sie sammelt, um das genannte metallische Pulver zu erhalten, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Induktionsstrom hoher Frequenz das

metallische Material erwärmt und es in der Tieftemperaturflüssigkeit in Schwebe hält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tieftemperaturfluid einführt und es in kontinuierlicher Weise aus dem Behälter entleert.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tieftemperaturfluid aus dem Behälter in gasförmiger Phase entleert.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die festen Teilchen von dem Tieftemperaturfluid separiert und sie durch Durchblasen in einer Flüssigkeit sammelt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchblasflüssigkeit eine gegenüber dem Metall, welches die Teilchen bildet, chemisch inerte Flüssigkeit ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchblasflüssigkeit eine organische Flüssigkeit ist, wie z. B. Hexan.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das metallische

Material ein reines oder im wesentlichen reines Metall ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das metallische Material eine Legierung aus zwei oder mehreren Metallen ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Tieftemperaturfluid ein gegenüber dem metallischen Material chemisch inertes Fluid ist, wie z. B. Stickstoff, Argon, Helium.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Tieftemperaturfluid ein chemisch aktives Fluid ist, welches in Funktion von der gewünschten metallischen Verbindung ausgewählt ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den Behandlungsbehälter auf einem Druck hält, der gleich dem Atmosphärendruck ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den Behandlungsbehälter auf einem Druck über dem Atmosphärendruck hält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

