



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C22C 33/02, 1/04, B22F 1/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/23631
			(43) Date de publication internationale: 27 avril 2000 (27.04.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02519		(81) Etats désignés: CA, CN, IN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Date de dépôt international: 15 octobre 1999 (15.10.99)			
(30) Données relatives à la priorité: 98/13031 16 octobre 1998 (16.10.98) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>	
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): EURO-TUNGSTENE POUDRES [FR/FR]; 9, rue André Sibellas, F-38100 Grenoble (FR).			
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): BONNEAU, Maxime [FR/FR]; 13, rue de la Marquetière, F-38120 Le Fontanil (FR). CHABORD, Sébastien [FR/FR]; 1, chemin des Essards, F-38100 Grenoble (FR). PROST, Guy [FR/FR]; 654, chemin Piat, F-38330 Saint Nazaire Les Eymes (FR).			
(74) Mandataire: TONNELLIER, Jean-Claude; Nony & Associés, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).			

(54) Title: MICRONIC PRE-ALLOYED METAL POWDER BASED ON THREE-DIMENSIONAL TRANSITION METAL

(54) Titre: POUDRE METALLIQUE PREALLIÉE MICRONIQUE A BASE DE METAUX DE TRANSITION 3D

(57) Abstract

The invention concerns a pre-alloyed metal powder essentially consisting of at least two transition metals selected among iron, cobalt, nickel, copper and zinc, and also capable of containing molybdenum, as well as sintered parts obtained using said powders. Said powders have elementary grain size greater than 200 nm and less than 5 μm . The invention is particularly useful for making special steel parts or for making cutting or grinding tools.

(57) Abrégé

Poudre métallique préallierée constituée essentiellement d'au moins deux métaux de transition choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et le zinc, et pouvant également contenir du molybdène, ainsi que pièces frittées obtenues à l'aide de telles poudres. Ces poudres ont des dimensions de grains élémentaires supérieures à 200 nm et inférieures à 5 μm . Application notamment à l'obtention de pièces en aciers spéciaux ou à l'obtention d'outils de coupe ou d'abrasion.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Poudre métallique préalliée micronique à base de métaux de transition 3d.

L'invention concerne de nouvelles poudres métalliques microniques à base de métaux de transition 3d.

5 On sait qu'une branche importante de la métallurgie est fondée sur la fabrication de poudres qui peuvent être utilisées notamment comme pigments ou dans la réalisation de pièces frittées.

10 Les pièces métalliques utilisées concrètement sont généralement des alliages métalliques. On rappelle que les alliages métalliques, selon les caractéristiques de solubilité mutuelle des métaux constituants, peuvent être des systèmes monophasés ou polyphasés.

La réalisation de pièces frittées à l'aide d'un mélange de poudres de métaux purs soulève des difficultés lorsqu'on veut obtenir une pièce frittée homogène.

15 Il est donc souhaitable de préparer des poudres préalliées, dans lesquelles chaque particule contient les métaux constituants de l'alliage dans les mêmes proportions que l'ensemble de la poudre.

Pour obtenir des poudres préalliées, on peut notamment utiliser des techniques de coprécipitation de sels ou d'hydroxydes métalliques. Les coprécipités, séchés et éventuellement broyés, sont ensuite soumis à l'action d'un agent réducteur, par exemple l'hydrogène, pour obtenir des poudres métalliques.

20 Lorsqu'on souhaite opérer au départ de sels solubles dans l'eau, on peut préparer des suspensions contenant les sels ou hydroxydes métalliques dans les proportions requises, et soumettre les suspensions obtenues à une opération de co-séchage par atomisation. On obtient ainsi des particules dont la composition en sels et/ou hydroxydes métalliques est homogène. Ces particules peuvent être ensuite réduites en poudres métalliques préalliées à l'aide d'un agent réducteur.

25 On sait que les techniques d'élaboration des poudres métalliques conduisent généralement à l'obtention d'agglomérats constitués par plusieurs grains élémentaires reliés entre eux ponctuellement. Les techniques de broyage permettent généralement d'augmenter le nombre de grains élémentaires individuels, et de réduire le nombre de grains élémentaires présents dans les agrégats.

Comme indiqué ci-dessus, l'invention concerne des poudres microniques. Dans la présente demande, on appelle "poudres microniques" des poudres telles que la plus grande dimension des grains élémentaires est supérieure à 200 nm et inférieure à 5 micromètres. Les dimensions des grains élémentaires peuvent être mesurées notamment au microscope électronique à balayage. Les poudres microniques doivent être distinguées des poudres nanométriques, dont les grains élémentaires ont des dimensions inférieures à 100 nm environ.

L'invention concerne de nouvelles poudres métalliques à base d'au moins deux métaux de transition 3d choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, le zinc et le cuivre, et pouvant contenir également du molybdène.

10 Les poudres de l'invention présentent des propriétés intéressantes dans diverses applications, comme cela sera précisé dans la suite de la description.

15 L'invention a donc pour objet une poudre métallique préalliée constituée essentiellement d'au moins deux métaux de transition choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et le zinc, et pouvant également contenir du molybdène lorsque la teneur en fer est supérieure ou égale à 50 % en poids, et éventuellement de 0 à 3 % en poids d'un additif, ladite poudre métallique préalliée ayant des dimensions de grains élémentaires, mesurées au microscope électronique à balayage, supérieures à 200 nm et inférieures à 5 µm ; ainsi qu'une pièce frittée obtenue à l'aide d'une telle poudre.

20 Dans la présente demande, sauf indications contraires, une poudre "constituée essentiellement" de tel et tel métal (constituants "essentiels") contient chacun de ces métaux à raison de plus de 1 % en poids, et en particulier de plus de 3 % en poids. Un tel constituant, lorsqu'il peut être utilisé à raison de moins de 3 %, et en particulier de moins de 2 % ou moins de 1 %, est alors considéré comme un additif dans les alliages où il est présent dans de telles faibles proportions.

25 Les additifs peuvent être en pratique tous métaux ou métalloïdes susceptibles d'améliorer les propriétés des poudres ou des pièces frittées. Dans une poudre donnée, les additifs peuvent être choisis notamment parmi tous les métaux qui ne sont pas des constituants essentiels (tels que définis ci-dessus) de la poudre, ou les oxydes de ces métaux.

30 La présence d'additifs peut avoir notamment pour but d'améliorer les opérations de frittage. On sait que la présence d'un additif, même en très faibles quantités (par exemple de l'ordre de 0,1 %) permet souvent d'abaisser notablement la température de frittage.

Le choix des additifs et de leur quantité peut être déterminé par de simples expériences de routine.

Dans la présente demande, les pourcentages de métaux sont des pourcentages en poids, rapportés au poids total des métaux de la poudre.

5 On sait que les poudres métalliques ont tendance à s'oxyder à l'air, cette oxydation augmentant avec le temps et avec le caractère plus ou moins oxydable des métaux présents. Dans les poudres de l'invention, la teneur en oxygène total (mesurée par réduction à l'aide de carbone), au sortir du four où a été opérée la réduction des hydroxydes et/ou des sels métalliques, est généralement inférieure à 2 % par rapport au poids total de la poudre. En
10 optimisant les conditions opératoires de la réduction par l'hydrogène, on peut obtenir, si désiré, des teneurs en oxygène nettement plus faibles.

15 Les poudres de l'invention peuvent être préparées selon les méthodes de coprécipitation et éventuellement de séchage par atomisation, suivies de réduction, qui ont été décrites ci-dessus et qui sont connues en soi. Le choix de la température et du temps de réduction peut être déterminé à l'aide de simples expériences de routine, notamment par analyse thermogravimétrique. On peut optimiser la taille des grains élémentaires en sachant que cette taille augmente avec la température et avec la durée du chauffage, pendant l'opération de réduction.

20 On va décrire plus particulièrement ci-après certaines familles de poudres qui font partie de l'invention. Bien entendu, l'invention porte aussi sur des pièces frittées obtenues à partir de telles poudres, et plus généralement sur tous articles industriels finis contenant ces poudres.

Parmi les poudres de l'invention, on citera notamment :

25 (a) celles qui sont constituées essentiellement de 50 % à 98 % en poids de fer, de 2 % à 40 % en poids de nickel, de 0 à 10 % en poids de cuivre et de 0 à 10 % en poids de molybdène, et contenant éventuellement au moins un additif à une teneur non supérieure à 3 % en poids. L'additif est par exemple le tungstène.

Parmi ces poudres, on citera en particulier celles contenant au moins 60 %, et en particulier au moins 65 %, de fer.

On mentionnera notamment les poudres constituées essentiellement de fer et de nickel ; de fer, nickel et molybdène ; de fer, cuivre ou nickel ; ou de fer, cuivre, nickel et molybdène.

De telles poudres servent à préparer des aciers spéciaux frittés.

5 (b) celles qui sont constituées essentiellement de 20 à 80 % en poids de cobalt, et de 20 à 80 % en poids de nickel, et contenant éventuellement au moins un additif à une teneur non supérieure à 3 % en poids.

De telles poudres peuvent servir notamment à préparer par frittage des carbures cémentés (au carbure de tungstène) et des cermets (au carbure de titane).

10 (c) celles constituées essentiellement de 60 à 95 % en poids de cuivre et de 5 à 40 % en poids de zinc et contenant au moins un additif à une teneur non supérieure à 3 % en poids.

De telles poudres peuvent être utilisées notamment dans la fabrication par frittage d'outils diamantés, de pièces électriques, ou de matériau pour soudures (brasage).

15 (d) celles constituées essentiellement de fer, de nickel et de cobalt, et contenant éventuellement au moins un additif, choisi parmi le cuivre et le tungstène, à une teneur non supérieure à 3 % en poids, les proportions des constituants étant les suivantes : moins de 50 % pour le fer, de 30 % à 90 % pour l'ensemble fer + nickel, et moins de 50 % pour le cobalt.

20 On citera en particulier les poudres ne contenant pas plus de 40 % de fer.

De telles poudres peuvent servir de liants dans la préparation par frittage d'outils diamantés. Elles peuvent servir également de pigments magnétiques (par exemple pour peintures), ou encore servir à la préparation d'aimants frittés.

25 (e) celles constituées essentiellement de fer, de nickel et de cuivre, et contenant éventuellement au moins un additif à une teneur non supérieure à 3 % en poids, les proportions des constituants étant les suivantes : de 10 % à 30 % pour le fer, de 30 % à 50 % pour le cuivre et de 30 % à 50 % pour le nickel ; et en particulier celles contenant de 15 % à 25 % de fer, de 35 % à 45 % de cuivre et de 35 % à 45 % de nickel.

30 De telles poudres peuvent être utilisées notamment comme liants dans la préparation par frittage d'outils diamantés, ou encore comme base pour aciers spéciaux frittés.

(f) les poudres constituées essentiellement de fer, de nickel, de cobalt et de cuivre, et d'au moins un additif, à une teneur non supérieure à 3 % en poids, les proportions des constituants étant les suivantes : moins de 50 %, et en particulier moins de 40 %, pour le fer, de plus de 1 % à 50 % pour le cuivre, de plus de 1 % à 50 % pour le cobalt, et de 30 % à 90 % pour l'ensemble fer + nickel.

Ces poudres peuvent servir de base pour aciers spéciaux frittés, ou encore de liants pour les outils diamantés frittés.

(g) les poudres constituées essentiellement de 40 % à 85 % en poids de cuivre, de 5 % à 40 % en poids de fer, de 0 % à 30 % en poids de cobalt, et de 5 % à 40 % de zinc.

10 Ces poudres peuvent servir notamment de liants pour outils diamantés frittés.

L'invention concerne également l'utilisation d'une poudre telle que définie précédemment comme pigment magnétique dans des peintures ou comme poudre permettant la réalisation de pièces frittées utilisables comme pièces conduisant l'électricité, soudures, aimants, aciers spéciaux, outils de coupe ou d'abrasion, diamantés ou au carbure de titane 15 ou au carbure de tungstène. Les domaines d'application des diverses catégories de poudres ont été précisés ci-dessus.

20 D'une façon générale, les poudres de l'invention, utilisées dans l'obtention de pièces frittées, présentent l'avantage d'améliorer les propriétés mécaniques ou physiques des pièces obtenues et/ou l'avantage de faciliter le frittage en permettant notamment d'opérer à des températures et/ou des pressions pas trop élevées et/ou d'améliorer la densification des pièces frittées.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLES

EXEMPLE 1

On prépare une solution aqueuse de chlorures de cuivre et de zinc en dissolvant
5 dans 40 litres d'eau 7,27 kg de cristaux de chlorure cuivrique et 1,64 kg de cristaux de
chlorure de zinc. On verse cette solution dans 40 litres d'une solution aqueuse d'hydroxyde
de sodium à 123 g/l chauffée à 60°C, de façon à effectuer la coprécipitation des hydroxy-
des de cuivre et de zinc. Le précipité ainsi obtenu est ensuite séparé par filtration puis lavé
pour éliminer le chlorure de sodium. Le précipité est remis en suspension dans l'eau puis
10 séché dans un sécheur atomiseur. Par réduction sous hydrogène puis désagglomération au
broyeur à marteaux, on obtient une poudre métallique titrant 0,9 % en oxygène, 76,9 % en
cuivre et 22,1 % en zinc. Au microscope électronique à balayage, on mesure une taille de
grain élémentaire moyenne d'environ 3 µm. Par frittage sans pression, on obtient des pièces
de microstructure très homogène, d'une taille moyenne d'environ 3 µm. Dureté Brinell :
15 115.

EXEMPLE 2

On prépare une solution aqueuse contenant les chlorures de cuivre, de zinc et de
fer en dissolvant dans 22 litres d'eau 10,2 kg de cristaux de chlorure cuivrique, 0,81 kg de
20 cristaux de chlorure de zinc et 1,75 litre d'une solution de chlorure ferrique à 152 g/l. On
verse cette solution dans 50 litres d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 129 g/l
chauffée à 60°C, de façon à effectuer la coprécipitation des hydroxydes de cuivre, de zinc
et de fer. Le précipité ainsi obtenu est ensuite séparé par filtration puis lavé. Le précipité
est remis en suspension dans l'eau puis séché dans un sécheur atomiseur. Par réduction
25 sous hydrogène puis désagglomération au broyeur à marteaux, on obtient une poudre mé-
tallique titrant 1,9 % en oxygène, 82,5 % en cuivre, 9,3 % en zinc et 6 % en fer.

EXEMPLE 3

On prépare une solution aqueuse contenant les chlorures de cuivre, de nickel et de
30 fer en mélangeant 0,16 litre d'une solution de chlorure cuivrique (à 211 g/l en cuivre) avec
0,615 litre d'une solution de chlorure de nickel (à 170,6 g/l en nickel) et 16,63 litres d'une

solution de chlorure ferrique (à 202 g/l en fer). On verse cette solution sous agitation dans 40 litres d'une solution d'hydroxyde de sodium titrant 213 g/l chauffée à 60°C, de façon à effectuer la coprécipitation des hydroxydes de cuivre, de nickel et de fer. Le précipité ainsi obtenu est ensuite séparé par filtration puis lavé. On remet le précipité en suspension dans l'eau à raison d'environ 5 litres d'eau pour 1 kg de précipité. On ajoute à cette suspension une solution d'acide molybdique (titrant 135 g/l en molybdène) à raison de 0,01 litre de cette solution molybdique par kg de précipité. On sèche la suspension dans un sécheur atomiseur. Par réduction sous hydrogène puis désagglomération au broyeur à marteaux, on obtient une poudre métallique titrant 1,39 % en oxygène, 93,8 % en fer, 3,15 % en nickel, 10 1,2 % en cuivre et 0,53 % en molybdène. La surface spécifique de la poudre mesurée par la méthode BET est de 0,54 m²/g. La poudre obtenue par le procédé décrit ci-dessus est alors compactée à froid en éprouvettes parallélépipédiques d'environ 60 % de densité relative, c'est-à-dire dont la densité représente 60 % de la densité théorique. Par une opération de frittage en four sous hydrogène (montée en 5 heures à 1100°C, puis palier de 1 heure à 1100°C, suivi de refroidissement en environ 12 heures) les pièces présentent un retrait volumique dû au frittage de 26 %.

EXEMPLE 4

20 On prépare une solution aqueuse contenant les chlorures de cobalt et de nickel en mélangeant 14 litres d'une solution de chlorure de cobalt à 172 g/l de cobalt avec 13,7 litres d'une solution de chlorure de nickel à 175,9 g/l en nickel. On verse cette solution sous agitation dans 40 litres d'une solution d'hydroxyde de sodium titrant 187,5 g/l chauffée à 60°C, de façon à effectuer la coprécipitation des hydroxydes de cobalt et de nickel. Le précipité ainsi obtenu est ensuite séparé par filtration puis lavé. On remet alors le précipité en suspension dans l'eau à raison d'environ 5 litres d'eau pour 1 kg de précipité. Par séchage de la suspension dans un sécheur atomiseur, puis réduction sous hydrogène, et désagglomération au broyeur à marteaux, on obtient une poudre métallique titrant 0,51 % en oxygène, 49,7 % en cobalt et 49,7 % en nickel. Au microscope électronique à balayage, on mesure une taille de grain élémentaire moyenne d'environ 2 µm. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 0,86 m²/g.

EXEMPLE 5 à 14 :

De façon analogue, on a préparé des poudres préalliées dont la composition en métaux est la suivante :

- 5 - Fer 97,5 ; nickel 2,5 ;
- Fer 85,2 ; nickel 9,8 ; molybdène 5 ;
- Fer 83 ; nickel 9,1 ; cuivre 7,9 ;
- Fer 90 ; nickel 4,8 ; cuivre 3,1 ; molybdène 2,1 ;
- Fer 13 ; nickel 43,5 ; cobalt 43,5 ;
- 10 - Fer 15 ; nickel 39,2 ; cobalt 45 ; tungstène 0,8 ;
- Fer 14 ; nickel 40,9 ; cobalt 44,5 ; cuivre 0,6 ;
- Fer 20,3 ; nickel 40 ; cuivre 39,7 ;
- Fer 35,5 ; nickel 49,5 ; cuivre 10,2 ; cobalt 4,5 ;
- Fer 11 ; cuivre 55 ; cobalt 19,8 ; zinc 14,2.

REVENDICATIONS

1. Poudre métallique préalliée constituée essentiellement d'au moins deux métaux de transition choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et le zinc, et pouvant également contenir du molybdène lorsque la teneur en fer est supérieure ou égale à 50 % en poids, et éventuellement de 0 à 3 % en poids d'un additif, ladite poudre métallique préalliée ayant des dimensions de grains élémentaires, mesurées au microscope électronique à balayage, supérieures à 200 nm et inférieures à 5 µm.

2. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiellement de 50 % à 98 % en poids de fer, de 2 % à 40 % en poids de nickel, de 0 à 10 % en poids de cuivre et de 0 à 10 % en poids de molybdène, et contenant éventuellement au moins un additif à une teneur non supérieure à 3 % en poids.

3. Poudre selon la revendication 2, contenant au moins 60 %, et en particulier au moins 65 %, de fer.

4. Poudre selon la revendication 2, constituée essentiellement de fer et de nickel.

5. Poudre selon la revendication 2, constituée essentiellement de fer, de nickel et de molybdène.

6. Poudre selon la revendication 2, constituée essentiellement de fer, de cuivre et de nickel, ou constituée essentiellement de fer, de cuivre, de nickel et de molybdène.

7. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiellement de 20 à 80 % en poids de cobalt, et de 20 à 80 % en poids de nickel, et contenant éventuellement au moins un additif à une teneur non supérieure à 3 % en poids.

8. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiellement de 60 à 95 % en poids de cuivre et de 5 à 40 % en poids de zinc et contenant au moins un additif à une teneur non supérieure à 3 % en poids.

9. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiellement de fer, de nickel et de cobalt, et contenant éventuellement au moins un additif, choisi parmi le cuivre et le tungstène, à une teneur non supérieure à 3 % en poids, les proportions des constituants étant les suivantes : moins de 50 % pour le fer, de 30 % à 90 % pour l'ensemble fer + nickel, et moins de 50 % pour le cobalt.

10. Poudre selon la revendication 9, dans laquelle la teneur au fer n'est pas supérieure à 40 %.

11. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiellement de fer, de nickel et de cuivre, et contenant éventuellement au moins un additif à une teneur non supérieure à 5 % en poids, les proportions des constituants étant les suivantes :

- soit de 10 % à 30 % pour le fer, de 30 % à 50 % pour le cuivre et de 30 % à 50 % pour le nickel ;
- soit de 15 % à 25 % de fer, de 35 % à 45 % de cuivre et de 35 % à 45 % de nickel

10 12. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiellement de fer, de nickel, de cobalt et de cuivre, et éventuellement d'au moins un additif, à une teneur non supérieure à 3 % en poids, les proportions des constituants étant les suivantes : moins de 50 %, et en particulier moins de 40 %, pour le fer, de plus de 1 % à 50 % pour le cuivre, de plus de 1 % à 50 % pour le cobalt, et de 30 % à 90 % pour l'ensemble fer + nickel.

15 13. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiellement de 40 % à 85 % en poids de cuivre, de 5 % à 40 % en poids de fer, de 0 % à 30 % en poids de cobalt, et de 5 % à 40 % de zinc.

14. Pièce frittée obtenue à l'aide d'une poudre métallique préallierée telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.

20 15. Utilisation d'une poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comme pigment magnétique dans des peintures ou comme poudre permettant la réalisation de pièces frittées utilisables comme pièces conduisant l'électricité, soudures, aimants, aciers spéciaux, outils de coupe ou d'abrasion, diamantés ou au carbure de titane ou au carbure de tungstène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte .onal Application No

PCT/FR 99/02519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
IPC 7	C22C33/02	C22C1/04	B22F1/00

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)

IPC 7 C22C B22F

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 21844 A (BOIS IVAN DU ;STANDAERT ROGER (BE); UNION MINIERE SA (BE)) 19 June 1997 (1997-06-19) claims 1-5; example 4; tables 1-3 ---	1-5, 9, 10, 14, 15
Y		7, 13
P, X	WO 98 49361 A (STANDAERT ROGER ;UNION MINIERE SA (BE)) 5 November 1998 (1998-11-05) claims 1,2; example 5 ---	1, 2, 6, 9-12, 14, 15
X	GB 2 328 218 A (BERESFORD DAVID) 17 February 1999 (1999-02-17) page 2, line 7 -page 3, line 2; claims 1,5 ---	1, 8, 14, 15 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

24 February 2000

09/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schruers, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02519

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 24, 13 June 1988 (1988-06-13) Columbus, Ohio, US; abstract no. 208622, GEN, M. YA. ET AL: "Levitation-jet method for condensation synthesis of ultrafine powders of alloys and metal oxides and their structure" XP002131447 abstract & FIZIKOKHIM. UL'TRADISPERSNYKH SIST. (1987), 151-7. EDITOR(S): TANANAEV, I. V. PUBLISHER: NAUKA, MOSCOW, USSR., 1987, ---	1,4
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 16, 21 April 1997 (1997-04-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 217721, REISSE, J. ET AL: "Quantitative sonochemistry" XP002131448 abstract & ULTRASON. SONOCHEM. (1996), 3(3), S147-S151, 1996, ---	7
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 14, 5 April 1993 (1993-04-05) Columbus, Ohio, US; abstract no. 130032, SAIDA, JUNJI ET AL: "Manufacture of alloy fine powders" XP002131449 abstract & JP 04 289107 A (NISSHIN STEEL CO., LTD., JAPAN) 14 October 1992 (1992-10-14) ---	13
A	ENGSTROEM U ET AL: "POWDERS AND PROCESSES FOR HIGH PERFORMANCE PM STEELS" POWDER METALLURGY, GB, METALS SOCIETY. LONDON, vol. 35, no. 1, 1 January 1992 (1992-01-01), pages 67-72, XP002040941 ISSN: 0032-5899 page 70, left-hand column, line 6 - line 14 ---	2,3,6
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/FR 99/02519

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 14, 3 October 1994 (1994-10-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 161554, UNAMI, SHIGERU ET AL: "Low-alloy steels for manufacture of precision parts by powder metallurgy" XP002131450 abstract & JP 06 081001 A (KAWASAKI STEEL CO, JAPAN) 22 March 1994 (1994-03-22)</p> <p>-----</p> <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 22, 30 May 1994 (1994-05-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 276698, HANAOKA, HIROTAKA ET AL: "Fe-Cu-Ni composite powders for powder metallurgy, the prepn. method, and sinters using the powders" XP002131451 abstract & JP 06 025793 A (KOBE STEEL LTD, JAPAN; KOBERUKO KAKEN KK) 1 February 1994 (1994-02-01)</p> <p>-----</p>	5,6
A		6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 99/02519

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02519

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9721844	A	19-06-1997		BE 1009811 A AT 183551 T CA 2239406 A CN 1209173 A DE 69603876 D EP 0865511 A		05-08-1997 15-09-1999 19-06-1997 24-02-1999 23-09-1999 23-09-1998
WO 9849361	A	05-11-1998		AU 7528398 A		24-11-1998
GB 2328218	A	17-02-1999		NONE		
JP 4289107	A	14-10-1992		NONE		
JP 6081001	A	22-03-1994		NONE		
JP 6025793	A	01-02-1994		NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e internationale No

PCT/FR 99/02519

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 C22C33/02 C22C1/04 B22F1/00

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)
 CIB 7 C22C B22F

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 21844 A (BOIS IVAN DU ;STANDAERT ROGER (BE); UNION MINIERE SA (BE)) 19 juin 1997 (1997-06-19) revendications 1-5; exemple 4; tableaux 1-3 ---	1-5, 9, 10, 14, 15
Y	WO 98 49361 A (STANDAERT ROGER ;UNION MINIERE SA (BE)) 5 novembre 1998 (1998-11-05) revendications 1,2; exemple 5 ---	7, 13
P, X	WO 98 49361 A (STANDAERT ROGER ;UNION MINIERE SA (BE)) 5 novembre 1998 (1998-11-05) revendications 1,2; exemple 5 ---	1, 2, 6, 9-12, 14, 15
X	GB 2 328 218 A (BERESFORD DAVID) 17 février 1999 (1999-02-17) page 2, ligne 7 -page 3, ligne 2; revendications 1,5 ---	1, 8, 14, 15 -/-

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

24 février 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/03/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schruers, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem : Internationale No

PCT/FR 99/02519

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cites, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 24, 13 juin 1988 (1988-06-13) Columbus, Ohio, US; abstract no. 208622, GEN, M. YA. ET AL: "Levitation-jet method for condensation synthesis of ultrafine powders of alloys and metal oxides and their structure" XP002131447 abrégé & FIZIKOKHIM. UL'TRADISPERSNYKH SIST. (1987), 151-7. EDITOR(S): TANANAEV, I. V. PUBLISHER: NAUKA, MOSCOW, USSR., 1987, ---</p>	1,4
Y	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 16, 21 avril 1997 (1997-04-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 217721, REISSE, J. ET AL: "Quantitative sonochemistry" XP002131448 abrégé & ULTRASON. SONOCHEM. (1996), 3(3), S147-S151, 1996, ---</p>	7
Y	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 14, 5 avril 1993 (1993-04-05) Columbus, Ohio, US; abstract no. 130032, SAIDA, JUNJI ET AL: "Manufacture of alloy fine powders" XP002131449 abrégé & JP 04 289107 A (NISSHIN STEEL CO., LTD., JAPAN) 14 octobre 1992 (1992-10-14) ---</p>	13
A	<p>ENGSTROEM U ET AL: "POWDERS AND PROCESSES FOR HIGH PERFORMANCE PM STEELS" POWDER METALLURGY, GB, METALS SOCIETY. LONDON, vol. 35, no. 1, 1 janvier 1992 (1992-01-01), pages 67-72, XP002040941 ISSN: 0032-5899 page 70, colonne de gauche, ligne 6 - ligne 14 ---</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	2,3,6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Date Internationale No

PCT/FR 99/02519

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie	Identification des documents cites, avec le cas echeant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 14, 3 octobre 1994 (1994-10-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 161554, UNAMI, SHIGERU ET AL: "Low-alloy steels for manufacture of precision parts by powder metallurgy" XP002131450 abrégé & JP 06 081001 A (KAWASAKI STEEL CO, JAPAN) 22 mars 1994 (1994-03-22)</p> <p>---</p>	5,6
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 22, 30 mai 1994 (1994-05-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 276698, HANAOKA, HIROTAKA ET AL: "Fe-Cu-Ni composite powders for powder metallurgy, the prepn. method, and sinters using the powders" XP002131451 abrégé & JP 06 025793 A (KOBE STEEL LTD, JAPAN; KOBERUKO KAKEN KK) 1 février 1994 (1994-02-01)</p> <p>-----</p>	6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR 99/02519

Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. Les revendications n°s se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. Les revendications n°s se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

3. Les revendications n°s sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prétaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°s

4. Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°s

Remarque quant à la réserve

- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dern. n° Internationale No

PCT/FR 99/02519

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9721844 A	19-06-1997	BE 1009811 A AT 183551 T CA 2239406 A CN 1209173 A DE 69603876 D EP 0865511 A	05-08-1997 15-09-1999 19-06-1997 24-02-1999 23-09-1999 23-09-1998
WO 9849361 A	05-11-1998	AU 7528398 A	24-11-1998
GB 2328218 A	17-02-1999	AUCUN	
JP 4289107 A	14-10-1992	AUCUN	
JP 6081001 A	22-03-1994	AUCUN	
JP 6025793 A	01-02-1994	AUCUN	