(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication : **0 633 083 A1**

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **94420188.8**

(51) Int. Cl.[6] : **B22F 1/00**

(22) Date de dépôt : **04.07.94**

(30) Priorité : **06.07.93 FR 9308535**

(43) Date de publication de la demande :
11.01.95 Bulletin 95/02

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

(71) Demandeur : **VALINOX**
130 rue de Silly
F-92100 Boulogne-Billancourt (FR)

(72) Inventeur : **Aslund, Christer**
Bravallavägen 11
S-64436 Torshalla (SE)
Inventeur : **Quichaud, Claude**
41, rue de Marnes
F-92410 Ville d'Avray (FR)

(74) Mandataire : **Desolneux, Jean-Paul Charles**
Setval
Division Propriété Industrielle
130, rue de Silly
F-92100 Boulogne-Billancourt (FR)

(54) Poudre métallique pour la réalisation de pièces par compression et frittage et procédé d'obtention de cette poudre.

(57) L'invention concerne la réalisation de pièces par métallurgie des poudres et plus particulièrement l'utilisation de poudres à particules sphériques telles que celles obtenues par pulvérisation dans un gaz d'un métal ou alliage liquide.

La poudre métallique suivant l'invention est consitutée de granules, chacun de ceux-ci comportant un ensemble de particules sphériques agglomérées par au moins 0,5 % de gélatine.

On prépare cette poudre en mélangeant aux particules sphériques une solution aqueuse de gélatine ; on obtient ainsi une pâte qu'on fragmente de façon à obtenir des granules par calibrage et séchage.

Application à la réalisation de pièces en aciers ou alliages inoxydables, réfractaires ou autres.

EP 0 633 083 A1

La poudre métallique qui fait l'objet de l'invention concerne la réalisation de pièces par compression et frittage à partir d'aciers inoxydables, d'autres métaux ou alliages inoxydables ou réfractaires et d'aciers alliés, destinés à la réalisation de pièces de qualité.

Pour la réalisation de ces pièces par compression et frittage, on utilise de façon la plus courante des poudres à particules anguleuses obtenues par pulvérisation de métal liquide par jet d'eau sous pression selon diverses méthodes connues de l'homme de métier.

Bien que les méthodes de pulvérisation de métal liquide par jet d'eau sous pression soient de très loin les plus utilisées pour la fabrication de poudres métalliques elles ont le grave inconvénient de conduire à des poudres métalliques ayant une forte teneur en oxygène.

On sait aussi préparer des poudres métalliques par pulvérisation d'un métal ou alliage liquide au moyen d'un jet gazeux qui peut être, par exemple, un gaz neutre tel que l'argon ou de l'azote ou tout gaz approprié. On obtient ainsi des poudres ayant une teneur en oxydes beaucoup plus faible que les poudres obtenues par pulvérisation à l'eau et qui présentent ainsi sensiblement la même pureté que le métal de départ.

Cependant les particules élémentaires de ces poudres ont une forme sensiblement sphérique mais en l'état ne se mettent pas facilement en forme.

En effet ces poudres permettent, après compression et frittage, d'obtenir par compression des pièces ayant une densité apparente au moins égale à celle que permettent d'obtenir les poudres anguleuses habituelles. Mais, au stade initial de la mise en forme par compression à froid de la poudre dans un moule, la pièce crue obtenue à partir de particules sphériques a une résistance mécanique souvent insuffisante pour permettre sa manipulation et notamment son éjection du moule, puis le transfert en direction du four de frittage, sans écaillage ou fissuration.

Pour certaines applications qui ne concernent pas les poudres à particules sphériques, on a proposé d'ajouter aux poudres utilisées pour l'obtention de pièces par compression et frittage, différents liants à base de composés organiques. Ainsi, le brevet US 4 456 484 décrit l'addition d'un liant organique à un mélange d'une poudre d'un carbure métallique réfractaire avec une autre poudre métallique, jouant elle-même le rôle de liant métallique. On emploie comme liant une amide qui est une cire. On effectue un broyage du mélange de ces 3 composants en présence d'un liquide tel que de l'eau dans lequel la cire est insoluble et, après séchage, la cire assurant une liaison entre les particules de carbure et celles du liant métallique, on effectue la compression puis le frittage.

La demande de brevet GB 2 228 744 décrit une méthode analogue pour solidariser des éléments d'alliages tels que le graphite, le phosphore ou autres avec un métal de base. Selon cette méthode, on utilise comme liant un mélange d'un ester d'acide acrylique avec un ester d'acide méthacrylique et un acide polymérisable non saturé.

Ces composants sont mis en solution dans du toluène.

Le but visé est d'éviter la ségrégation de particules plus fines ou plus légères telles que le graphite ou d'autres par rapport à un métal de base, tel que le fer, en liant ces particules entre elles.

Il n'est, nulle part, envisagé dans ces documents d'utiliser de tels liants organiques pour améliorer la résistance mécanique crue de pièces moulées.

Par ailleurs, ces liants après mise en oeuvre, doivent être éliminées avant ou au cours du frittage et on constate souvent une contamination des poudres métalliques par certains composants des liants.

Enfin, on se rend compte qu'il ne suffit pas d'améliorer la liaison entre une petite quantité d'une poudre fine telle que le graphite et les particules de poudre par exemple de fer plus grossières pour améliorer la résistance mécanique d'une pièce moulée.

On a recherché la possibilité de modifier les caractéristiques d'aptitude au formage d'une poudre métallique constituée de particules sphériques, en vue d'obtenir, après formage, des pièces présentant une résistance mécanique à cru bien supérieure à celle résultant de la compaction de ladite poudre utilisée telle quelle.

On a recherché aussi la possibilité de conférer à cette poudre métallique de telles caractéristiques de façon durable, cette poudre formable et frittable étant apte au transport sur de longues distances et au stockage sans perte de ses caractéristiques d'aptitude au formage puis au frittage.

On a recherché enfin la possibilité d'une mise en oeuvre facile d'une telle poudre, les additifs éventuels ne nécessitant pas de traitements particuliers avant frittage pour leur élimination en dehors éventuellement d'un traitement de courte durée, vers 300 à 500°C, d'élimination des lubrifiants tels que le stéarate de zinc, traitement habituel dans le procédé de compression-frittage de poudres métalliques.

La poudre métallique à base de particules sphériques, apte au formage à froid par compression suivi d'un frittage, qui fait l'objet de l'invention ainsi que le procédé de préparation de cette poudre qui fait aussi l'objet de l'invention permettent de résoudre l'ensemble des problèmes ainsi posés.

La poudre métallique suivant l'invention est constituée par un ensemble de granules comprenant chacun un groupe de particules métalliques élémentaires de forme sphérique agglomérées par de la gélatine à une teneur d'au moins 0,5 % du poids de la poudre métallique.

Les particules sphériques sont avantageusement obtenues par un procédé de pulvérisation, au moyen d'un gaz qui peut être l'air ou un gaz neutre ou réduc-

teur tel que N_2, H_2, NH_3, Ar, ou autre, d'un métal ou alliage liquide.

Les principaux métaux ou alliages qui peuvent être utilisés sont, par exemple, des aciers inoxydables, des métaux ou alliages inoxydables ou réfractaires ou encore des aciers alliés à hautes caractéristiques mécaniques. Les dimensions de ces particules élémentaires et celles des granules sont choisies principalement en fonction des dimensions et caractéristiques notamment de densité des pièces moulées qu'il s'agit de réaliser.

On constate que pour obtenir, par formage sous pression à froid, une pièce présentant une résistance mécanique suffisante à cru, il est préférable que chaque granule comporte un nombre suffisant de particules sphériques agglomérées par la gélatine. Il faut aussi que ces granules soient aptes à remplir correctement le moule dans ses moindres recoins. Cependant un certain nombre de granules peuvent être constitués de particules élémentaires isolées enrobées de gélatine sans que cela nuise à la qualité du produit final obtenu.

Dans la pratique, on détermine un diamètre maximal "d_1", des particules sphériques élémentaires et une largeur maximale "d_2" des granules obtenus. On constate que la poudre suivant l'invention doit avoir, de préférence, un rapport de $d_2/d_1 \geqq 3$ pour que les pièces moulées sous pression à froid atteignent une résistance mécanique suffisante.

De façon particulièrement avantageuse ce rapport d_2/d_1 peut atteindre au moins 4 ou davantage. Dans le cas, par exemple, d'une poudre dont les particules sphériques ont un diamètre maximal "d_1" de 100 microns, une largeur maximale "d_2" des granules de 300 microns constitue une limite inférieure.

Pour obtenir des résultats encore meilleurs, il faut donner aux granules une largeur maximale "d_2" de, par exemple, 500 microns correspondant donc à un rapport $d_2/d_1 = 5$.

La teneur en gélatine doit être déterminée en fonction de la grosseur moyenne des particules sphériques élémentaires qui sont agglomérées par la gélatine. Cette teneur dépend aussi de la force en gelée de la gélatine. Cette force en gelée s'exprime en Bloom (unité standardisée) et peut varier entre 50 et 250 blooms en fonction de la gélatine utilisée.

L'utilisation de gélatines à plus fort Bloom peut permettre de réduire le pourcentage en gélatine des granules et donc porter à une valeur minimum la durée d'élimination de la gélatine avant d'atteindre la phase de frittage proprement dite à haute température.

Bien que les granules, dont les particules sphériques élémentaires sont agglomérées au moyen de gélatine, ne collent pas aux parois des moules, même lorsque celles-ci s'échauffent à des températures atteignant 100°C ou davantage, une lubrification par une faible quantité de stéarate de Zn ou d'un autre lubrifiant adapté peut être utilisée.

L'invention concerne aussi le procédé de préparation d'une poudre métallique à base de particules sphériques élémentaires aptes au formage à froid par compression puis au frittage.

Selon ce procédé, on effectue une agglomération en granules des particules sphériques élémentaires. Pour cela on ajoute aux particules sphériques élémentaires de départ de la gélatine sous forme d'une solution aqueuse, la quantité d'eau utilisée étant de l'ordre de deux à cinq fois la quantité de gélatine et la température de l'eau étant de 40 à 80°C. Comme indiqué plus haut, la quantité de gélatine à mettre en oeuvre dépend de la grosseur des particules sphériques élémentaires et aussi de la force en gelée de la gélatine. On triture le mélange de particules élémentaires et de solution de gelatine le temps nécessaire pour obtenir le mouillage des particules métalliques et au cours du refroidissement la formation progressive d'un gel. On effectue, de préférence, un séchage partiel, par exemple, par soufflage d'un courant gazeux qui permet de donner au mélange une consistance pâteuse, puis on effectue une fragmentation de cette pâte, par exemple en la pressant sur un tamis dont la largeur de maille est déterminée en tenant compte du diamètre des particules sphériques élémentaires.

On forme ainsi des granules dont on poursuit le séchage jusqu'à élimination, de préférence aussi complète que possible, de l'eau. On termine l'opération, de préférence, par un calibrage final qui permet de bien individualiser les granules en les séparant les uns des autres et aussi de leur donner des dimensions relativement régulières. La quantité de gélatine contenue dans les granules est d'au moins 0,5 % du poids de la poudre métallique obtenue.

On peut séparer les fines par un tamis d'ouverture convenable. On constate que si le diamètre maximal "d_1" des particules sphériques élémentaires et la largeur "d_2" des granules obtenus après séchage sont dans un rapport d_2/d_1 au moins égal à 3 et, de préférence, égal ou supérieur à 4, on peut obtenir par compression à froid dans un moule des pièces dont la résistance mécanique à cru est beaucoup plus élevée que dans le cas de la même poudre à particules sphériques non agglomérées en granules.

On peut, avantageusement, avant formage, incorporer à la poudre ainsi constituée de granules, un lubrifiant tel que le stéarate de zinc.

Après compression, on élimine ce lubrifiant et la gélatine par préchauffage de la pièce crue comprimée à une température généralement comprise entre 300 et 500°C.

Le préchauffage peut être effectué à l'air ou en présence d'un gaz neutre ou réducteur tel que Ar, H_2, NH_3 ou autre. Après élimination complète de la gélatine et du lubrifiant, s'il y en a, on effectue le frittage à température appropriée au matériau pour obtenir la

densification désirée.

Après refroidissement, on constate, tous les paramètres étant inchangés par ailleurs, que les pièces ainsi obtenues, telles que par exemple des pièces en aciers inoxydables, ont une densité apparente en général supérieure à celle de pièces préparées à partir de poudres anguleuses de même composition et aussi des caractéristiques mécaniques supérieures en ce qui concerne la ductilité.

Il apparaît que pratiquement tous les métaux ou alliages inoxydables ou réfractaires susceptibles d'être pulvérisés sous forme de particules sphériques peuvent subir une transformation par métallurgie des poudres grâce au procédé d'agglomération en granules des particules sphériques suivant l'invention.

Les exemples ci-après décrivent, de façon non limitative, les caractéristiques de la poudre métallique agglomérée en granules à base de particules sphériques élémentaires apte au formage par compression à froid puis au frittage suivant l'invention. Les exemples décrivent aussi, de façon non limitative également, un mode de réalisation d'une telle poudre agglomérée et un mode de mise en oeuvre de cette poudre pour la réalisation de pièces par compression dans un moule puis frittage.

Exemple 1 -

Cet exemple concerne le procédé suivant l'invention de préparation d'une poudre métallique agglomérée en granules à partir de particules sphériques élémentaires qui présente les propriétés suivant l'invention d'aptitude au formage par compression à froid et au frittage.

On met en oeuvre des particules sphériques obtenues de façon connue par pulvérisation par un gaz neutre d'un bain d'acier inoxydable dont la composition correspond au grade 316 défini par la norme ASTM. On prépare par tamisage un lot de ces particules dont le diamètre des particules n'est pas supérieur à 106 microns. On prépare une solution aqueuse à base d'eau désionisée contenant en poids 30 % d'une gélatine dont la force en gelée est de 50 blooms. On chauffe la solution entre 50 et 70°C pour mettre en solution la gélatine de façon complète.

On réalise un mélange contenant 95 % de particules d'acier 316 de pas plus de 106 microns de diamètre et 5 % de solution aqueuse, soit 1,5 % en poids de gélatine. On doit réaliser un mélange intime afin de mouiller par la solution toute la surface des particules élémentaires.

Le refroidissement progressif de la solution entraîne la formation du gel. On fait évaporer une partie de l'eau par soufflage d'air et on fait passer le mélange qui a une consistance pâteuse, à travers un tamis ayant des mailles d'environ 630 microns.

On obtient ainsi des granules. Le séchage de ceux-ci par air froid ou chaud est poursuivi puis un deuxième tamisage est effectué afin de séparer les granules les uns des autres et de les calibrer par passage à travers un tamis à mailles de 500 microns.

On obtient ainsi des granules dont le rapport dimensionnel est d'au moins 4,7 comparé au diamètre maximal des particules métalliques. Ces granules séchés sont constitués de particules métalliques sphériques agglomérées, solidement liées entre elles par des films de gélatine, certains granules pouvant cependant être constitués par des particules élémentaires isolées enrobées de gélatine.

On constate que la poudre ainsi agglomérée en granules est apte à former par compression à froid dans un moule des pièces ayant une résistance mécanique à cru très supérieure à celle qu'on obtient avec les particules métalliques de départ. L'addition, à la poudre agglomérée en granules, d'une faible quantité d'un lubrifiant tel que le stéarate de zinc facilite encore le formage. Le démoulage est également facilité par le fait que la gélatine solidifiée ne colle pas aux parois des moules lorsque ceux-ci sont échauffés.

On réalise ainsi au moyen de la poudre agglomérée en granules suivant l'invention, additionnée d'environ 0,75 % en poids de stéarate de zinc une série d'éprouvettes de traction par compression à froid dans un moule selon la norme ASTM B312 sous deux taux de compression différents de 314 et 422 MPa.

Les mesures de résistance mécanique à la traction effectuées à cru sur une partie de ces éprouvettes donnent des résultats de charge de rupture de respectivement 6,55 et 9,65 MPa (950 et 1400 psi). Ces valeurs sont tout à fait satisfaisantes car bien supérieures au minimum considéré comme acceptable de 3,44 MPa (500 psi).

Les éprouvettes restantes, comprimées sous une charge de 422 MPa, sont préchauffées à l'air jusque vers 500°C pour éliminer la gélatine et le stéarate de zinc puis frittées par chauffage jusqu'à environ 1280°C. Des essais de traction effectués sur les éprouvettes ainsi frittées donnent les résultats moyens suivants :

Limite élastique 137,9 MPa (20 ksi)
Charge de rupture 344,7 MPa (50 ksi)
Allongement de rupture 25 %.

Selon la norme ASTM B525, les valeurs typiques de caractéristiques mécaniques de cet acier 316 sont :

Charge de rupture 413,7 MPa (60 ksi)
Allongement de rupture 7 %.

Un essai comparatif est fait sur la même nuance d'acier inoxydable 316 en utilisant des particules sphériques ayant un diamètre maximal pas supérieur à 150 microns.

L'agglomération par de la gélatine est effectuée avec les mêmes concentrations en gélatine et les mêmes conditions de tamisage que ci-dessus, le diamètre des granules obtenus n'étant pas supérieur à 500

microns. Le rapport dimensionnel entre granules et particules sphériques est donc réduit à 3,3.

On constate qu'on obtient dans ces conditions une résistance mécanique à cru des éprouvettes moulées sous pression beaucoup plus faible que dans l'exemple précédent et on constate de plus une tendance à la fissuration des éprouvettes de traction au cours du frittage.

Dans un autre essai comparatif, on utilise à nouveau de l'acier 316 composé de particules de diamètre pas supérieur à 106 microns mais on réduit la dimension des granules par calibrage final à travers des trous de 300 microns de côté. Le rapport dimensionnel est donc réduit à 2,8. On constate qu'en essayant de mouler par compression à froid des éprouvettes de traction on observe des ruptures de celles-ci dès le démoulage.

On voit donc que le rapport dimensionnel de 3 entre granules et particules élémentaires sphériques est au voisinage immédiat de la limite acceptable et que dans la pratique il est avantageux de choisir un rapport dimensionnel au moins égal à 4.

Exemple 2 -

On realise, par le procédé décrit dans l'exemple 1, une poudre métallique agglomérée en granules à partir d'un acier inoxydable type 904 L qui contient en % en poids : Cr 20 ; Ni 25 ; Mo 4,5 ; Cu 2 : reste Fe.

Le produit de départ comporte des particules sphériques de diamètre pas supérieur à 106 microns. On effectue l'agglomération de la même façon que dans le cas de l'acier 316 décrit dans l'exemple 1, le calibrage final des granules étant fait par passage à travers un tamis à mailles de 500 microns de côté, le rapport dimensionnel entre granules et particules sphériques étant donc de 4,7.

Après formage d'éprouvettes de traction par compression à froid avec une pression de 422 MPa puis frittage, ces opérations étant effectuées comme dans le cas de l'exemple 1, la mesure des caractéristiques mécaniques en traction donne les résultats suivants :

Charge de rupture en traction 448,2 MPa (65 ksi)

Allongement de rupture : 15 %.

Un essai de corrosion, effectué à température ambiante, en solution sulfurique à 1 % ne fait apparaître aucune attaque après 48 heures.

Ces résultats, en particulier l'ensemble 2, montrent que la poudre métallique suivant l'invention comportant des granules constitués de particules sphériques élémentaires liées par de la gélatine permet la réalisation par compression et frittage de pièces en acier inoxydable qu'on ne sait pas réaliser par la méthode habituelle qui s'applique aux poudres anguleuses, l'élaboration par pulvérisation dans l'eau de tels aciers fortement alliés étant difficile à envisager du fait de la teneur en oxygène qui en résulterait.

De nombreuses modifications ou variantes peuvent être apportées aux caractéristiques de la poudre agglomérée en granules qui fait l'objet de l'invention et aussi au mode de préparation suivant l'invention de cette poudre agglomérée en granules à partir des particules métalliques sphériques qui la constituent.

Ces variantes et ces modifications font également partie de l'invention.

Revendications

1 - Poudre métallique, apte au frittage après formage par compression à froid caractérisée en ce qu'elle est constituée par un ensemble de granules comprenant chacun un groupe de particules élémentaires de forme sphérique agglomérées par de la gélatine à une teneur d'au moins 0,5 % du poids de la poudre métallique.

2 - Poudre métallique suivant revendication 1 caractérisée en ce que le diamètre maximal d_1 des particules élémentaires sphériques et la largeur maximale d_2 des granules sont dans un rapport $d_2/d_1 \geqq 3$.

3 - Poudre métallique suivant revendication 2 caractérisée en ce que le rapport d_2/d_1 est $\geqq 4$.

4 - Poudre métallique suivant l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que la teneur des granules en gélatine est de 1 à 5 % du poids de la poudre métallique.

5 - Poudre métallique suivant l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle est en un acier inoxydable ou allié.

6 - Poudre métallique suivant l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle est en un métal ou alliage inoxydable ou réfractaire.

7 - Procédé de préparation d'une poudre métallique apte au frittage après formage par compression à froid caractérisé en ce qu'on part de particules métalliques élémentaires de forme sphérique à laquelle on mélange une solution aqueuse de gélatine afin de mouiller toute la surface des particules sphériques puis en ce qu'après un début de formation d'un gel donnant au mélange une consistance pâteuse, on fragmente cette pâte de façon à obtenir des granules comprenant chacun un groupe de particules élémentaires dont on achève ensuite le séchage, la teneur en gélatine des granules étant d'au moins 0,5 % en poids de la poudre métallique.

8 - Procédé suivant revendication 7 caractérisé en ce que la teneur en gélatine est de 1 à 5 % en poids de la poudre métallique.

9 - Procédé suivant revendication 7 ou 8 caractérisé en ce qu'on effectue la fragmentation de la pâte par passage à travers au moins un tamis de façon à obtenir après séchage des granules ayant une largeur d_2 telle que le rapport entre cette largeur d_2 et le diamètre maximal d_1 des particules sphériques soit

au moins égal à 3.

10 - Procédé suivant revendication 9 caractérisé en ce que le rapport d_2/d_1 est au moins égal à 4.

11 - Procédé suivant l'une des revendications 7 à 10 caractérisé en ce que la poudre métallique est un acier allié ou inoxydable ou un métal ou alliage inoxydable ou réfractaire.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 42 0188

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Y	DE-A-40 27 887 (DEUTSCHE GELATINE-FABRIKEN STOESS) * colonne 1, ligne 25; revendication 1 *	1,4,7,8	B22F1/00
Y	EP-A-0 029 389 (CREUSOT-LOIRE) * revendications *	1,4,7,8	
A	US-A-4 787 934 (JOHNSON ET AL.) * colonne 6, ligne 28 - ligne 40 *	1,7	
A	US-A-5 126 104 (ANAND ET AL.) * revendication *	1,7	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)

B22F

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	18 Août 1994	Ashley, G

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)