



(21) (A1) **2,315,347**
(86) 1999/10/15
(87) 2000/04/27

(72) BONNEAU, MAXIME, FR

(72) CHABORD, SEBASTIEN, FR

(72) PROST, GUY, FR

(71) EUROTUNGSTENE POUDRES, FR

(51) Int.Cl.⁷ C22C 33/02, C22C 1/04, B22F 1/00

(30) 1998/10/16 (98/13031) FR

**(54) POUDRE MÉTALLIQUE PRÉALLIÉE MICRONIQUE À BASE
DE MÉTAUX DE TRANSITION 3D**

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

(57) 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.

(57) 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.

PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE**
Bureau international

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. 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 Es-sards, 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.

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 coprésipitation de sels ou d'hydroxydes métalliques. Les coprésipités, 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.

5 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.

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 optimisant les conditions opératoires de la réduction par l'hydrogène, on peut obtenir, si désiré, des teneurs en oxygène nettement plus faibles.

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.

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 :

(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.

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 ou au carbure de tungstène. Les domaines d'application des diverses catégories de poudres ont été précisés ci-dessus.

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

EXAMPLE 1

On prépare une solution aqueuse de chlorures de cuivre et de zinc en dissolvant 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 hydroxydes 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 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 : 115.

EXAMPLE 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 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 sous hydrogène puis désagglomération au broyeur à marteaux, on obtient une poudre métallique titrant 1,9 % en oxygène, 82,5 % en cuivre, 9,3 % en zinc et 6 % en fer.

EXAMPLE 3

On prépare une solution aqueuse contenant les chlorures de cuivre, de nickel et de 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, 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 %.

EXAMPLE 4

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 préalliée 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.