

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
10 janvier 2019 (10.01.2019)



(10) Numéro de publication internationale

WO 2019/007699 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C23C 14/48 (2006.01) *C23C 14/22* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)

(72) Inventeurs : MIKO, Csilla ; Chemin du Covet 1, 1417 Es-sertines-sur-Yverdon (CH). BAZIN, Jean-Luc ; Bielweg 3, 2512 Tüscherz-Alfermée (CH).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2018/066615

(74) Mandataire : ICB SA ; Faubourg de l'Hôpital 3, 2001 Neu-châtel (CH).

(22) Date de dépôt international :
21 juin 2018 (21.06.2018)

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
17180199.6 07 juillet 2017 (07.07.2017) EP

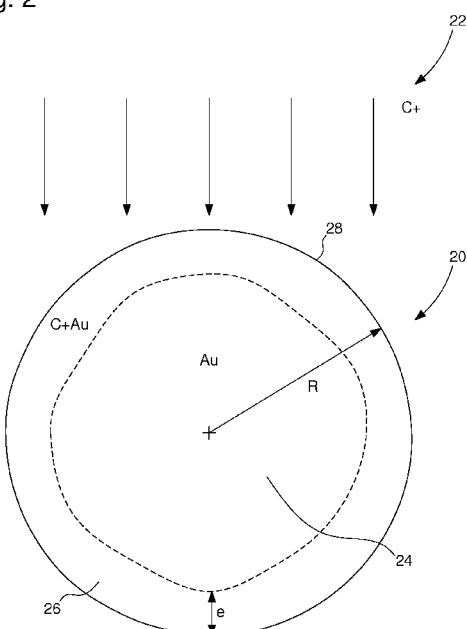
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,

(71) Déposant : THE SWATCH GROUP RESEARCH AND DEVELOPMENT LTD [CH/CH] ; Rue des Sors 3, 2074 Marin (CH).

(54) Title: METHOD FOR THE SURFACE TREATMENT OF PARTICLES OF A METAL POWDER AND METAL POWDER PARTICLES OBTAINED WITH THIS METHOD

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE DE PARTICULES D'UNE POUDRE METALLIQUE ET PARTICULES DE POUDRE METALLIQUE OBTENUES GRACE A CE PROCEDE

Fig. 2



(57) Abstract: The invention relates to a method for the surface treatment of a metal powder material, the method comprising the step of providing a powder composed of a plurality of particles of the metal material to be treated, and subjecting the metal powder particles to an ion implantation process by directing, towards an outer surface of the particles, a mono- or multi-charged ion beam (14) produced by a mono- or multi-charged ion source, for example of the electron cyclotron resonance (ECR) type, the particles being generally spherical in shape, with a radius (R). The invention also relates to a powder material composed of a plurality of particles having a ceramic outer layer (26) and a metal core (24), said particles being generally spherical in shape, with a radius (R).

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de traitement de surface d'un matériau métallique à l'état de poudre, ce procédé comprenant l'étape qui consiste à se munir d'une poudre formée d'une pluralité de particules du matériau métallique à traiter, et à soumettre ces particules de poudre métallique à un processus d'implantation ionique en dirigeant vers une surface extérieure de ces particules un faisceau d'ions (14) monochargés ou multichargés produit par une source d'ions monochargés ou multichargés par exemple du type à résonance cyclotron électronique ECR, ces particules présentant une forme générale sphérique avec un rayon (R). L'invention concerne également un matériau à l'état de poudre formé d'une pluralité de particules ayant une couche extérieure (26) céramique et un cœur (24) métallique, ces particules ayant une forme générale sphérique avec un rayon (R).



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

Publiée:

- *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))*

PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE DE PARTICULES
D'UNE POUDRE METALLIQUE ET PARTICULES DE POUDRE
METALLIQUE OBTENUES GRACE A CE PROCEDE

5

Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne un procédé de traitement de surface de particules d'un matériau métallique à l'état de poudre ainsi que des particules de poudre métallique obtenues par la mise en œuvre d'un tel procédé. Les particules de poudre métallique obtenues grâce au procédé 10 selon l'invention sont destinées à la fabrication de pièces massives grâce à des procédés de métallurgie des poudres tels que le procédé de moulage par injection, mieux connu sous sa dénomination anglo-saxonne Metal Injection Moulding ou MIM, le pressage ou bien encore la fabrication additive comme l'impression laser tridimensionnelle. La présente invention 15 concerne également une particule d'une poudre métallique avec une surface céramique et un cœur métallique.

Arrière-plan technologique de l'invention

Les procédés d'implantation ionique consistent à bombarder la 20 surface d'un objet à traiter par exemple au moyen d'une source d'ions mono- ou multichargés du type à résonance cyclotron électronique. Une telle installation est encore connue sous sa dénomination anglo-saxonne Electron Cyclotron Resonance ou ECR.

Une source d'ions ECR fait usage de la résonance cyclotronique des 25 électrons pour créer un plasma. Un volume de gaz à basse pression est ionisé au moyen de micro-ondes injectées à une fréquence correspondant à

la résonance cyclotron électronique définie par un champ magnétique appliqué à une région située à l'intérieur du volume de gaz à ioniser. Les micro-ondes chauffent les électrons libres présents dans le volume de gaz à ioniser. Ces électrons libres, sous l'effet de l'agitation thermique, vont entrer 5 en collision avec les atomes ou les molécules de gaz et provoquer leur ionisation. Les ions produits correspondent au type de gaz utilisé. Ce gaz peut être pur ou composé. Il peut également s'agir d'une vapeur obtenue à partir d'un matériau solide ou liquide. La source d'ions ECR est en mesure de produire des ions simplement chargés, c'est-à-dire des ions dont le 10 degré d'ionisation est égal à 1, ou bien des ions multichargés, c'est-à-dire des ions dont le degré d'ionisation est supérieur à 1.

Une source d'ions multichargés du type à résonance cyclotron électronique ECR est schématiquement illustrée sur la figure 1 annexée à la présente demande de brevet. Désignée dans son ensemble par la 15 référence numérique générale 1, une source d'ions multichargés ECR comprend un étage d'injection 2 dans lequel on introduit un volume 4 d'un gaz à ioniser et une onde hyperfréquence 6, un étage de confinement magnétique 8 dans lequel est créé un plasma 10, et un étage d'extraction 12 qui permet d'extraire et d'accélérer les ions du plasma 10 au 20 moyen d'une anode 12a et d'une cathode 12b entre lesquelles est appliquée une haute tension. Un faisceau d'ions multichargés 14 produit en sortie de la source d'ions multichargés ECR 1 vient frapper une surface 16 d'une pièce à traiter 18 et pénètre plus ou moins profondément dans le volume de la pièce à traiter 18.

25 L'implantation d'ions par bombardement de la surface d'un objet à traiter a de nombreux effets parmi lesquels la modification de la microstructure du matériau dans lequel l'objet à traiter est réalisé, l'amélioration de la résistance à la corrosion, l'amélioration des propriétés tribologiques et, plus généralement, l'amélioration des propriétés 30 mécaniques. Plusieurs travaux ont ainsi mis en évidence l'augmentation de

la dureté du cuivre et du bronze par implantation ionique d'azote. Il a également été démontré que l'implantation d'azote ou de néon dans le cuivre permet d'augmenter sa résistance à la fatigue. De même, des travaux ont montré qu'une implantation d'azote, même à faible dose (1.10^{15} 5 et 2.10^{15} ions.cm $^{-2}$), était suffisante pour modifier de manière significative le module de cisaillement du cuivre.

On comprend donc que l'implantation d'ions par bombardement de la surface d'un objet à traiter présente de grands intérêts tant d'un point de vue scientifique que technique et industriel.

10 Néanmoins, les études menées jusqu'à ce jour ne se sont intéressées qu'à des objets à traiter massifs. Or, de tels objets massifs sont nécessairement limités par les formes et la géométrie qu'il est possible de leur donner grâce aux techniques d'usinage classiques (perçage, fraisage, alésage etc.).

15 Il existait donc dans l'état de la technique un besoin pour des objets dont les propriétés mécaniques soient améliorées de manière significative tout en n'opposant quasiment aucune limite quant à la forme que de tels objets pouvaient prendre.

20

Résumé de l'invention

La présente invention a pour but de répondre au besoin mentionné ci-dessus ainsi qu'à d'autres encore en proposant un procédé de traitement de surface d'un matériau métallique permettant de réaliser des objets dont les formes géométriques sont pratiquement libres de toute contrainte, tout 25 en présentant des propriétés physiques et chimiques modifiées et améliorées.

A cet effet, la présente invention concerne un procédé de traitement de surface d'un matériau métallique, ce procédé comprenant l'étape qui

consiste à se munir d'une poudre formée d'une pluralité de particules d'un matériau métallique, et à diriger vers une surface de ces particules un faisceau d'ions monochargés ou multichargés produit par une source d'ions monochargés ou multichargés, les particules présentant une forme générale
5 sphérique.

Selon des formes préférentielles d'exécution de l'invention :

- la source d'ions mono- ou multichargés est du type à résonance cyclotron électronique ECR ;
- on agite les particules de la poudre métallique durant toute la durée
10 du processus d'implantation ionique ;
- la granulométrie des particules de la poudre métallique utilisée est telle que sensiblement 50% de l'ensemble de ces particules a un diamètre compris entre 1 et 2 micromètres, le diamètre des particules de la poudre métallique utilisée n'excédant pas 50 micromètres ;
- 15 - le matériau métallique est un métal précieux choisi parmi l'or et le platine ;
- le matériau métallique est un métal non précieux choisi parmi le magnésium, le titane et l'aluminium ;
- le matériau à ioniser est choisi parmi le carbone, l'azote, l'oxygène
20 et l'argon ;
- les ions monochargés ou multichargés sont accélérés sous une tension comprise entre 15'000 et 35'000 volts ;
- la dose d'ions implantés est comprise entre 1.10^{15} et
25 1.10^{17} ions.cm⁻² ;
- la profondeur maximale d'implantation des ions est de 150 à 200 nm.

La présente invention concerne également une particule d'une poudre métallique avec une surface céramique et un cœur métallique, et plus particulièrement avec une surface qui correspond à un carbure ou à un nitrate du métal dans lequel sont réalisées les particules de la poudre 5 métallique.

Grâce à ces caractéristiques, la présente invention procure un procédé de traitement d'un matériau métallique à l'état de poudre dans lequel les particules formant cette poudre conservent leur structure métallique d'origine en profondeur, tandis que, depuis la surface et jusqu'à 10 une certaine profondeur, les ions monochargés ou multichargés avec lesquels les particules de poudre métallique sont bombardées viennent combler les défauts des mailles de la structure cristallographique du métal, puis se combinent avec les atomes du matériau métallique pour former une céramique, c'est-à-dire un matériau qui est solide à température ambiante 15 et qui n'est ni organique, ni métallique.

On notera que les particules de poudre métallique, après traitement par implantation ionique, sont prêtes à être utilisées dans des procédés de métallurgie des poudres tels que le procédé de moulage par injection, le pressage ou bien encore la fabrication additive comme l'impression laser 20 tridimensionnelle. Par ailleurs, du fait que la surface des particules de poudre métallique se transforme en céramique, en particulier en carbure et/ou en nitrate du métal qui constitue ces particules, les propriétés mécaniques et physiques, notamment la dureté, la résistance à la corrosion 25 ou bien encore les propriétés tribologiques de ces particules de poudre métallique sont améliorées. L'amélioration des propriétés mécaniques et physiques des particules de poudre métallique est conservée lorsque ces poudres métalliques sont utilisées pour réaliser des pièces massives.

De préférence, les particules formant la poudre métallique sont agitées durant toute la durée du traitement d'implantation ionique afin que

ces particules soient exposées aux ions du faisceau d'implantation de manière homogène sur toute leur surface sensiblement sphérique.

On notera que, dans l'état de la technique, l'une des techniques couramment utilisée pour obtenir un matériau de type céramique-métal 5 encore appelé « cermet » consiste à mélanger les poudres métallique et céramique de la manière la plus homogène possible, ce qui permet d'obtenir des particules céramiques revêtues d'une couche métallique. Cette technique pose cependant le problème du contrôle précis de l'épaisseur de la couche métallique ainsi que de la qualité de l'interface 10 entre la couche métallique et le cœur céramique.

Brève description des figures

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront plus clairement de la description détaillée qui suit d'un exemple 15 de mise en œuvre du procédé selon l'invention, cet exemple étant donné à titre purement illustratif et non limitatif seulement en liaison avec le dessin annexé sur lequel :

- la figure 1, déjà citée, est une représentation schématique d'une source d'ions multichargés du type à résonance cyclotron électronique 20 ECR ;

- la figure 2 est une vue en coupe d'une particule d'or Au dont le rayon est d'environ 1 micromètre et qui a été bombardée au moyen d'un faisceau d'ions carbone C⁺ ;

- la figure 3 est une représentation schématique d'une source d'ions 25 multichargés du type à résonance cyclotron électronique ECR utilisée dans le cadre de la présente invention ;

- la figure 4A illustre le profil d'implantation des ions carbone C⁺ dans une particule de platine Pt dont le rayon est d'environ 1 micromètre ;

- la figure 4B est une vue développée dans le plan d'une particule sensiblement sphérique de platine Pt dont le rayon est approximativement de 1 micromètre et qui montre la trajectoire de pénétration des ions carbone C⁺ dans la particule ;

5 - la figure 5A illustre le profil d'implantation des ions azote N⁺ dans une particule de platine Pt dont le rayon est d'environ 1 micromètre ;

- la figure 5B est une vue développée dans le plan d'une particule de platine Pt dont le rayon est approximativement de 1 micromètre et qui montre la trajectoire de pénétration des ions azote N⁺ dans la particule ;

10 - la figure 6A illustre le profil d'implantation des ions carbone C⁺ dans une particule d'or Au dont le rayon est d'environ 1 micromètre ;

- la figure 6B est une vue développée dans le plan d'une particule sensiblement sphérique d'or Au dont le rayon est approximativement de 1 micromètre et qui montre la trajectoire de pénétration des ions carbone

15 C⁺ dans la particule ;

- la figure 7A illustre le profil d'implantation des ions azote N⁺ dans une particule d'or Au dont le rayon est d'environ 1 micromètre, et

- la figure 7B est une vue développée dans le plan d'une particule d'or Au dont le rayon est approximativement de 1 micromètre et qui montre
20 la trajectoire de pénétration des ions azote N⁺ dans la particule.

Description détaillée d'un mode de réalisation de l'invention

La présente invention procède de l'idée générale inventive qui consiste à soumettre des particules d'une poudre métallique à un processus
25 de traitement d'implantation d'ions dans la surface de ces particules. En

bombardant les particules d'une poudre métallique avec des ions mono- ou multichargés fortement accélérés sous des tensions électriques de l'ordre de 15'000 à 35'000 volts, on se rend compte que ces ions commencent par combler les défauts des mailles de la structure cristallographique du métal,

5 puis se combinent avec les atomes du matériau métallique pour former une céramique. Jusqu'à une certaine profondeur depuis la surface des particules de poudre métallique, celles-ci se transforment en céramique, par exemple en carbure ou en nitrule du métal dans lequel sont réalisées les particules. Avantageusement, les propriétés mécaniques et physiques,

10 notamment la dureté, la résistance à la corrosion ou bien encore les propriétés tribologiques de ces particules de poudre métallique avec une couche céramique en surface sont améliorées. L'amélioration des propriétés mécaniques et physiques des particules de poudre métallique dotées d'une couche céramique superficielle est conservée lorsque ces

15 poudres métalliques sont utilisées pour réaliser des pièces massives par les techniques de métallurgie des poudres telles que moulage par injection, pressage, fabrication additive ou autre. Par technique de fabrication additive, on entend une technique qui consiste à fabriquer une pièce massive par ajout de matière. Dans le cas des techniques de fabrication

20 additives, on crée une pièce massive en apportant progressivement un matériau de base brut, alors que dans les techniques de fabrication classiques, on part d'un matériau brut et la pièce finale recherchée est obtenue par enlèvement progressif de matière.

La figure 2 est une vue en coupe d'une particule d'or Au. Désignée
25 dans son ensemble par la référence numérique générale 20, cette particule d'or est de forme sensiblement sphérique avec un rayon R d'environ 1 micromètre. Cette particule d'or 20 a été bombardée au moyen d'un faisceau d'ions carbone C⁺ désigné par la référence numérique 22. Comme il ressort de la figure 2, la particule d'or 20 présente un cœur ou

noyau 24 en or pur et une couche extérieure ou écorce 26 principalement constituée de carbure d'or.

L'épaisseur e de cette couche extérieure 26 est de l'ordre du dixième du rayon R de la particule d'or 20, soit environ 100 nanomètres. Cette 5 couche extérieure 26 est en majeure partie constituée de carbure d'or qui est un matériau céramique. Selon l'invention, la concentration en matériau céramique va en croissant depuis la surface extérieure 28 de la particule d'or 20 jusqu'à environ 5% du rayon R de cette particule d'or 20, c'est-à-dire environ 50 nanomètres, puis va en décroissant jusqu'à environ un dixième 10 du rayon R de la particule d'or 20 où elle est sensiblement nulle.

Grâce au procédé selon l'invention, on obtient donc des particules par exemple d'or ou de platine dont le cœur est constitué du métal d'origine, tandis qu'une couche extérieure qui entoure complètement le cœur de ces particules est constitué d'un matériau céramique, par exemple un carbure 15 ou un nitrule, qui résulte de la combinaison des atomes de métal avec les ions avec lesquels les particules sont bombardées.

Conformément à l'invention, on se munit d'une poudre formée d'une pluralité de particules d'un matériau métallique à traiter. Ce matériau métallique peut être non limitativement un métal précieux choisi parmi l'or et 20 le platine. Il peut également s'agir d'un métal non précieux choisi parmi le magnésium, le titane et l'aluminium.

Une fois le métal choisi en fonction des besoins, on soumet les particules de poudre métallique 30 à un processus d'implantation ionique en dirigeant vers une surface extérieure de ces particules un faisceau d'ions 14 25 monochargés ou multichargés produit par une source d'ions monochargés ou multichargés du type à résonance cyclotron électronique ECR (voir figure 3).

De préférence mais non exclusivement, le matériau à ioniser est choisi parmi le carbone, l'azote, l'oxygène et l'argon, et les ions 30 monochargés ou multichargés sont accélérés sous des tensions comprises

entre 15'000 et 35'000 volts. La dose d'ions implantés est comprise entre 1.10^{15} et 1.10^{17} ions.cm⁻².

Les particules de poudre métallique 30 présentent quant à elle une forme générale sphérique avec un rayon R et leur granulométrie est telle 5 qu'environ 50% de l'ensemble de ces particules a un diamètre compris entre 1 et 2 micromètres, le diamètre des particules de poudre métallique 30 n'excédant pas 50 micromètres. De préférence, les particules de poudre métallique 30 sont agitées durant toute la durée du processus d'implantation ionique afin de s'assurer que ces particules soient exposées 10 au faisceau d'ions 14 de manière homogène sur toute leur surface extérieure.

La figure 4A illustre le profil d'implantation des ions carbone C⁺ dans une particule de platine Pt dont le rayon est d'environ 1 micromètre. L'axe des abscisses s'étend le long du rayon R de la particule de platine Pt, avec 15 l'origine de cet axe qui correspond à la surface extérieure de la particule de platine, et la valeur de 2000 Angströms qui correspond à environ 20% de la longueur du rayon R de la particule de platine Pt. En ordonnée, on représente le nombre d'ions carbone C⁺ implantés dans la particule de platine Pt à une profondeur donnée. On voit que le nombre d'ions carbone 20 C⁺ implantés dans la particule de platine Pt croît très rapidement depuis la surface extérieure de la particule de platine pour atteindre un maximum excédant 14×10^4 atomes.cm⁻² à une profondeur correspondant sensiblement à 500 Angströms, soit approximativement 5% du rayon R de la particule de platine. Puis le nombre d'ions carbone C⁺ décroît et tend 25 vers zéro à environ 1000 Angströms de profondeur, soit approximativement 10% du rayon R de la particule de platine Pt.

La figure 4B est une vue développée dans le plan d'une particule sensiblement sphérique de platine Pt dont le rayon est approximativement de 1 micromètres et qui montre la trajectoire libre moyenne des ions carbone individuels C⁺, C⁺⁺ etc. lorsqu'ils pénètrent dans une particule de 5 platine Pt. Cette figure 4B a été établie pour une densité de l'ordre de 14×10^4 atomes.cm⁻². En abscisse de la figure 4B est représentée la profondeur de la particule de platine Pt entre la surface (0 Angströms) et 2000 Angströms. En ordonnée de la figure 4B est représenté le diamètre du faisceau d'ions carbone C⁺. Le centre du faisceau d'ions carbone C⁺ se 10 trouve à mi-hauteur sur l'axe des ordonnées, entre les valeurs -1000 Angströms et +1000 Angströms. On voit donc sur cette figure 4B que le diamètre approximatif du faisceau d'ions carbone C⁺ est de l'ordre de 150 nanomètres et que la profondeur de pénétration des ions carbone C⁺ dans la particule de platine Pt n'excède guère plus de 100 nanomètres.

15 La figure 5A illustre le profil d'implantation des ions azote N⁺ dans une particule de platine Pt dont le rayon R est d'environ 1 micromètre. L'axe des abscisses s'étend le long du rayon R de la particule de platine Pt, avec l'origine de cet axe qui correspond à la surface extérieure de la particule de platine Pt et la valeur de 2000 Angströms qui correspond à environ 20% de 20 la longueur du rayon R de la particule de platine Pt. En ordonnée, on représente le nombre d'ions azotes N⁺ implantés dans la particule de platine Pt à une profondeur donnée. On voit que le nombre d'ions azotes N⁺ implantés dans la particule de platine Pt croît très rapidement depuis la surface extérieure de la particule de platine Pt pour atteindre un maximum 25 excédant 16×10^4 atomes.cm⁻² à une profondeur correspondant sensiblement à 500 Angströms, soit approximativement 5% du rayon R de

la particule de platine Pt. Puis le nombre d'ions azotes N⁺ décroît et tend vers zéro à une profondeur d'environ 1000 Angströms depuis la surface extérieure de la particule de platine Pt, soit approximativement 10% du rayon R de cette particule de platine Pt.

5 En comparant les figures 4A et 5A, on remarque que les ions azotes N⁺ pénètrent moins profondément dans la maille cristallographique de la particule de platine Pt que les ions carbone C⁺.

La figure 5B est une vue développée dans le plan d'une particule sensiblement sphérique de platine Pt dont le rayon est approximativement 10 de 1 micromètres et qui montre la trajectoire libre moyenne des ions azote individuels N⁺, N⁺⁺ etc. lorsqu'ils pénètrent dans une particule de platine Pt. Cette figure 5B a été établie pour une densité de l'ordre de 16×10^4 atomes.cm⁻². En abscisse de la figure 4B est représentée la profondeur de la particule de platine Pt entre la surface (0 Angströms) 15 et 2000 Angströms. En ordonnée de la figure 4B est représenté le diamètre du faisceau d'ions azote N⁺. Le centre du faisceau d'ions N⁺ se trouve à mi-hauteur sur l'axe des ordonnées, entre les valeurs -1000 Angströms et +1000 Angströms. On voit donc sur cette figure 5B que le diamètre approximatif du faisceau d'ions N⁺ est de l'ordre de 150 nanomètres et que 20 la profondeur de pénétration des ions N⁺ dans la particule de platine Pt est légèrement inférieure à 100 nanomètres. On constate donc que les ions N⁺ pénètrent moins profondément dans les particules de platine que les ions C⁺.

La figure 6A illustre le profil d'implantation des ions carbone C⁺ dans 25 une particule d'or Au dont le rayon R est d'environ 1 micromètre. L'axe des

abscisses s'étend le long d'un rayon R de la particule d'or Au, avec l'origine de cet axe qui correspond à la surface extérieure de la particule d'or Au et la valeur de 2000 Angströms qui correspond à environ 20% du rayon R de la particule d'or Au. En ordonnée, on représente le nombre d'ions carbone C⁺ implantés dans la particule d'or Au à une profondeur donnée. On voit que le nombre d'ions carbone C⁺ implantés dans la particule d'or Au croît très rapidement depuis la surface extérieure de la particule d'or Au pour atteindre un maximum excédant 12×10^4 atomes.cm⁻² à une profondeur de 500 Angströms, soit approximativement 5% du rayon R de la particule d'or Au. Puis le nombre d'ions décroît et tend vers zéro à environ 1000 nm sous la surface extérieure de la particule d'or Au, soit environ 10% de la longueur du rayon R de la particule.

La figure 6B est une vue développée dans le plan d'une particule sensiblement sphérique d'or Au dont le rayon est approximativement de 1 micromètres et qui montre la trajectoire libre moyenne des ions carbone individuels C⁺, C⁺⁺ etc. lorsqu'ils pénètrent dans une particule d'or Au. Cette figure 6B a été établie pour une densité d'ions de l'ordre de 12×10^4 atomes.cm⁻². En abscisse de la figure 6B est représentée la profondeur de la particule d'or Au entre la surface (0 Angströms) et 2000 Angströms. En ordonnée de la figure 6B est représenté le diamètre du faisceau d'ions carbone C⁺. Le centre du faisceau d'ions C⁺ se trouve à mi-hauteur sur l'axe des ordonnées, entre les valeurs -1000 Angströms et +1000 Angströms. On voit donc sur cette figure 6B que le diamètre approximatif du faisceau d'ions C⁺ est de l'ordre de 150 nanomètres et que la profondeur de pénétration des ions C⁺ dans la particule d'or Au excède légèrement 100 nanomètres.

La figure 7A illustre le profil d'implantation des ions azote N⁺ dans une particule d'or Au dont le rayon est d'environ 1 micromètre. L'axe des abscisses s'étend le long d'un rayon R de la particule d'or Au, avec l'origine de cet axe qui correspond à la surface extérieure de la particule d'or Au et 5 la valeur de 2000 Angströms qui correspond à environ 20% du rayon R de la particule d'or Au. En ordonnée, on représente le nombre d'ions azotes N⁺ implantés dans la particule d'or Au à une profondeur donnée. On voit que le nombre d'ions azotes N⁺ implantés dans la particule d'or Au croît très rapidement depuis la surface extérieure de la particule d'or Au pour 10 atteindre un maximum excédant 14×10^4 atomes.cm⁻² à une profondeur de 500 Angströms, soit approximativement 5% de la longueur du rayon R de la particule d'or Au. Puis le nombre d'ions azotes N⁺ décroît et tend vers zéro à environ 1000 nm sous la surface extérieure de la particule d'or Au, soit environ 10% de la longueur du rayon R de la particule.

15 La figure 7B est une vue développée dans le plan d'une particule sensiblement sphérique d'or Au dont le rayon est approximativement de 1 micromètres et qui montre la trajectoire libre moyenne des ions azote individuels N⁺, N⁺⁺ etc. lorsqu'ils pénètrent dans une particule d'or Au. Cette figure 7B a été établie pour une densité d'ions de l'ordre 20 de 14×10^4 atomes.cm⁻². En abscisse de la figure 7B est représentée la profondeur de la particule d'or Au entre la surface (0 Angströms) et 2000 Angströms. En ordonnée de la figure 7B est représenté le diamètre du faisceau d'ions azote N⁺. Le centre du faisceau d'ions azote N⁺ se trouve à mi-hauteur sur l'axe des ordonnées, entre les valeurs -1000 Angströms et 25 +1000 Angströms. On voit donc sur cette figure 7B que le diamètre approximatif du faisceau d'ions azote N⁺ est de l'ordre de 150 nanomètres

et que la profondeur de pénétration des ions N⁺ dans la particule de platine Pt est de l'ordre de 100 nanomètres. On constate donc que les ions azote N⁺ pénètrent moins profondément dans les particules d'or Au que les ions C⁺.

5 Il va de soi que la présente invention n'est pas limitée au mode de réalisation qui vient d'être décrit et que diverses modifications et variantes simples peuvent être envisagées par l'homme du métier sans sortir du cadre de l'invention tel que défini par les revendications annexées. En particulier, on comprendra que le processus d'implantation ionique du type
10 à résonance cyclotron électronique ECR est indiqué à titre d'exemple préféré mais nullement limitatif, et que d'autres processus de génération d'un plasma chaud par exemple par induction ou à l'aide d'un champ magnétique intense produit par un générateur de micro-ondes peuvent être envisagés. On notera également que des mesures supplémentaires
15 effectuées par microscopie électronique en transmission sur des particules de saphir de diamètre moyen de 2.0 micromètres implantées par azote confirment que les particules de saphir, après implantation ionique, présentent une écorce céramique d'une épaisseur de l'ordre de 150 à 200 nanomètres. On notera également que le rapport entre le volume des
20 particules qui est irradié et le volume total des particules est de l'ordre de 14%. Du point de vue de la Demanderesse, la poudre obtenue grâce au procédé d'implantation ionique selon l'invention n'est pas véritablement un matériau composite. En effet, au sens où on l'entend habituellement, un matériau composite résulte de la combinaison de deux matériaux distincts,
25 à savoir une matrice et un renfort. Dans le cas présent, on n'a affaire qu'à un matériau unique dans lequel un bombardement ionique provoque une modification de la structure chimique en surface. On pourra donc préférentiellement parler de matériau hétérogène. On notera enfin que, selon l'invention, la source d'ions ECR est en mesure de produire des ions

monochargés, c'est-à-dire des ions dont le degré d'ionisation est égal à 1, ou bien des ions multichargés, c'est-à-dire des ions dont le degré d'ionisation est supérieur à 1. On notera aussi que le faisceau d'ions peut comprendre des ions présentant tous le même degré d'ionisation, ou peut 5 résulter d'un mélange d'ions présentant des degrés d'ionisation différents.

Nomenclature

1. Source d'ions multichargés ECR
2. Etage d'injection
- 5 4. Volume d'un gaz à ioniser
6. Onde hyperfréquence
8. Etage de confinement magnétique
10. Plasma
12. Etage d'extraction
- 10 12a. Anode
- 12b. Cathode
14. Faisceau d'ions multichargés
16. Surface
18. Pièce à traiter
- 15 20. Particule d'or Au
- R. Rayon
22. Faisceau d'ions carbone C⁺
24. Cœur ou noyau
26. Couche extérieure ou écorce
- 20 e. Epaisseur
28. Surface extérieure
30. Particules de poudre métallique

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de surface d'un matériau métallique à l'état de poudre, ce procédé comprenant l'étape qui consiste à se munir 5 d'une poudre (30) formée d'une pluralité de particules du matériau métallique à traiter, et à soumettre ces particules de poudre métallique (30) à un processus d'implantation ionique en dirigeant vers une surface extérieure de ces particules un faisceau d'ions (14) monochargés ou multichargés produit par une source d'ions monochargés ou multichargés, 10 ces particules présentant une forme générale sphérique avec un rayon (R).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on agite les particules de la poudre métallique (30) durant toute la durée du processus d'implantation ionique.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en 15 ce que la granulométrie des particules de la poudre métallique (30) utilisée est telle que sensiblement 50% de l'ensemble de ces particules a un diamètre compris entre 1 et 2 micromètres, le diamètre des particules de la poudre métallique (30) n'excédant pas 50 micromètres.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce 20 que le matériau métallique est un métal précieux choisi parmi l'or et le platine.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau métallique est un métal non précieux choisi parmi le magnésium, le titane et l'aluminium.
- 25 - 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau à ioniser est choisi parmi le carbone, l'azote, l'oxygène et l'argon.

- 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le processus d'implantation ionique est du type à résonance cyclotron électronique ECR.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les ions monochargés ou multichargés sont accélérés sous une tension comprise entre 15'000 et 35'000 volts.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la dose d'ions implantés est comprise entre 1.10^{15} et 1.10^{17} ions.cm⁻².

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que les ions pénètrent dans les particules formant la poudre de matériau métallique jusqu'à une profondeur correspondant à environ 10% du rayon (R) de ces particules.

11. Matériau à l'état de poudre formé d'une pluralité de particules ayant une couche extérieure (26) céramique et un cœur (24) métallique, ces particules ayant une forme générale sphérique avec un rayon (R), la couche extérieure (26) céramique correspondant à un carbure ou à un nitride du métal dans lequel sont réalisées les particules de la poudre métallique.

12. Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'environ 50% des particules ont un diamètre compris entre 1 et 2 micromètres, le diamètre des particules n'excédant pas 50 micromètres.

13. Matériau selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le matériau métallique dans lequel sont réalisées les particules de la poudre métallique (30) est un métal précieux choisi parmi l'or et le platine.

25 14. Matériau selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le matériau métallique dans lequel sont réalisées les particules de la poudre métallique (30) est un métal non précieux choisi parmi le magnésium, le titane et l'aluminium.

15. Matériau selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que la concentration en matériau céramique va en croissant depuis la surface extérieure jusqu'à environ 5% de la longueur du rayon (R) des particules, puis va en décroissant jusqu'à environ 10% de la longueur du
5 rayon (R) des particules où elle est sensiblement nulle.

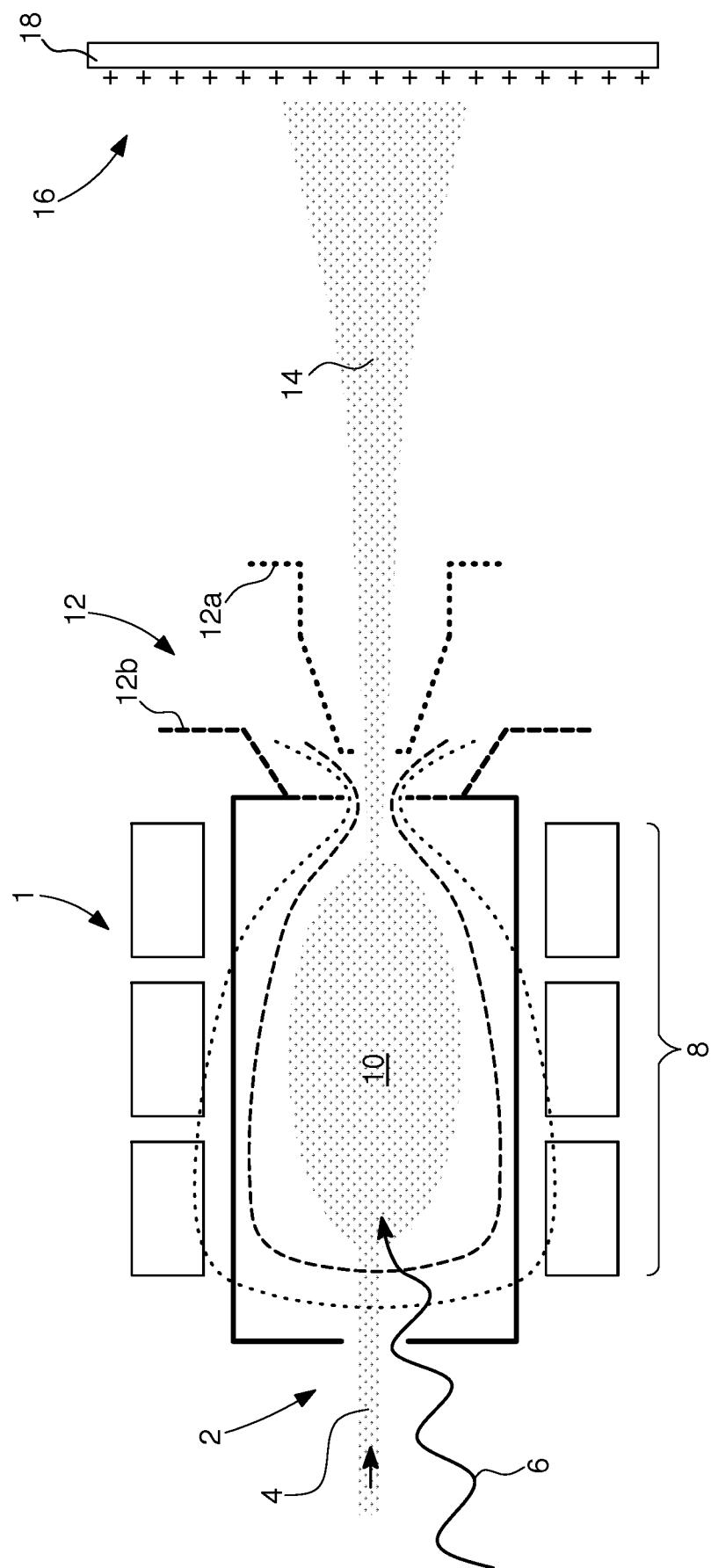
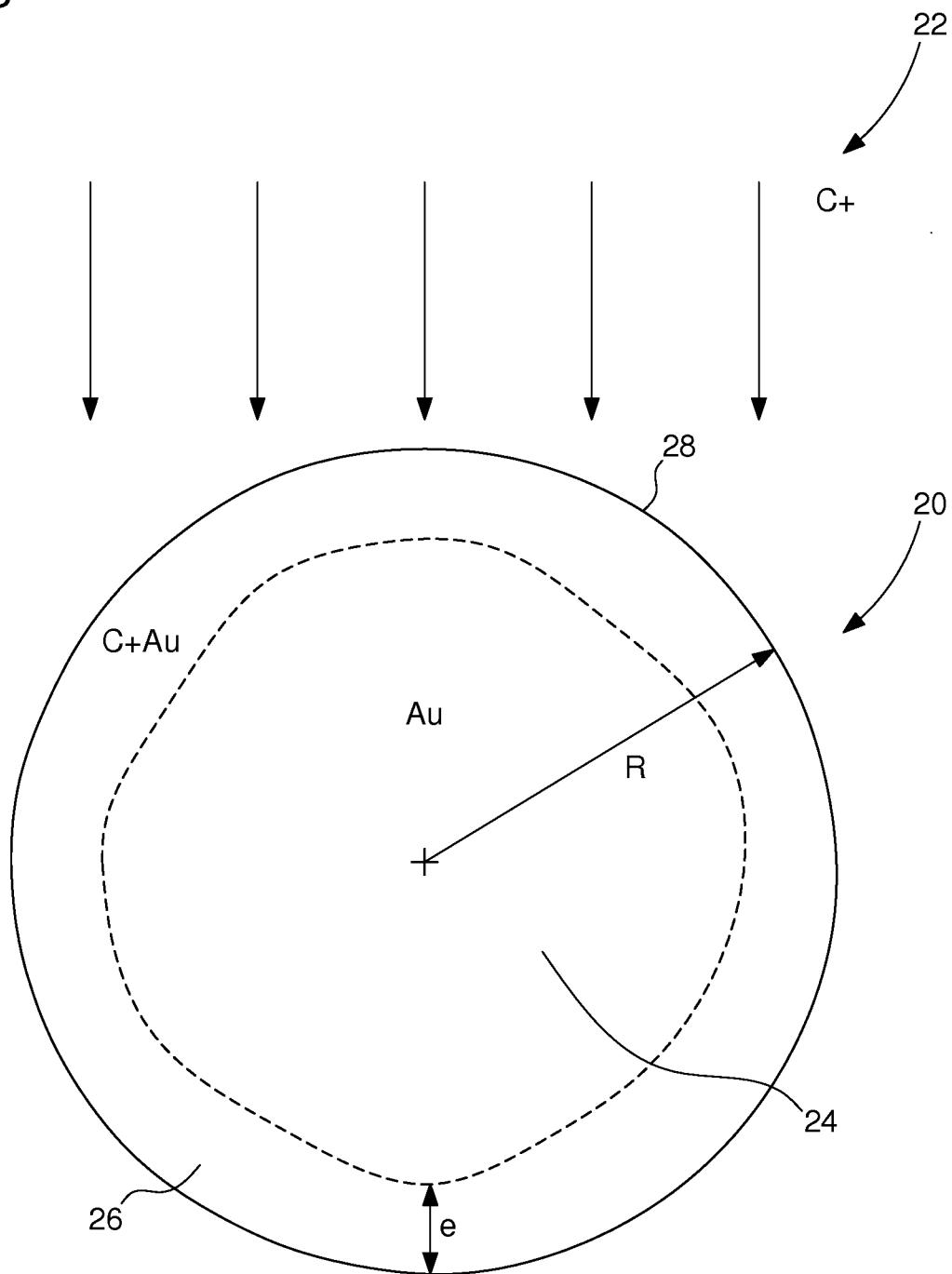


Fig. 1

Fig. 2



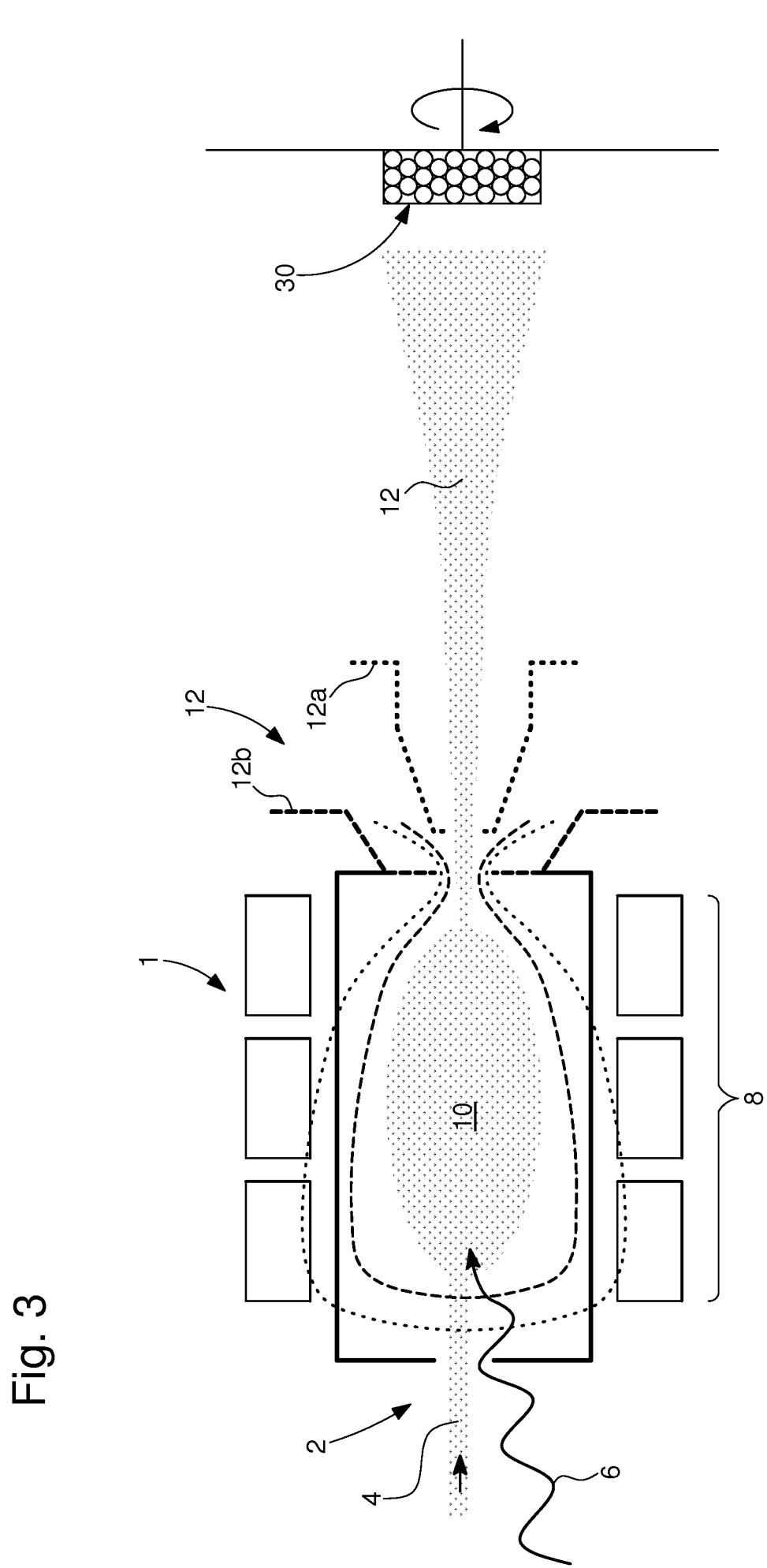


Fig. 3

Fig. 4A

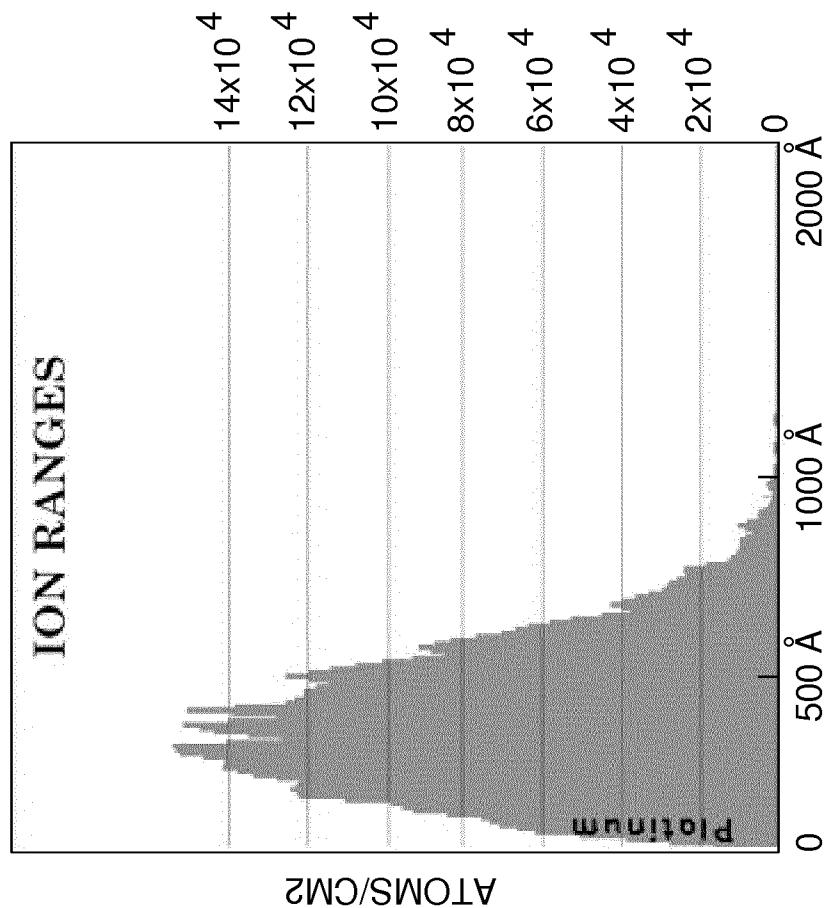


Fig. 4B

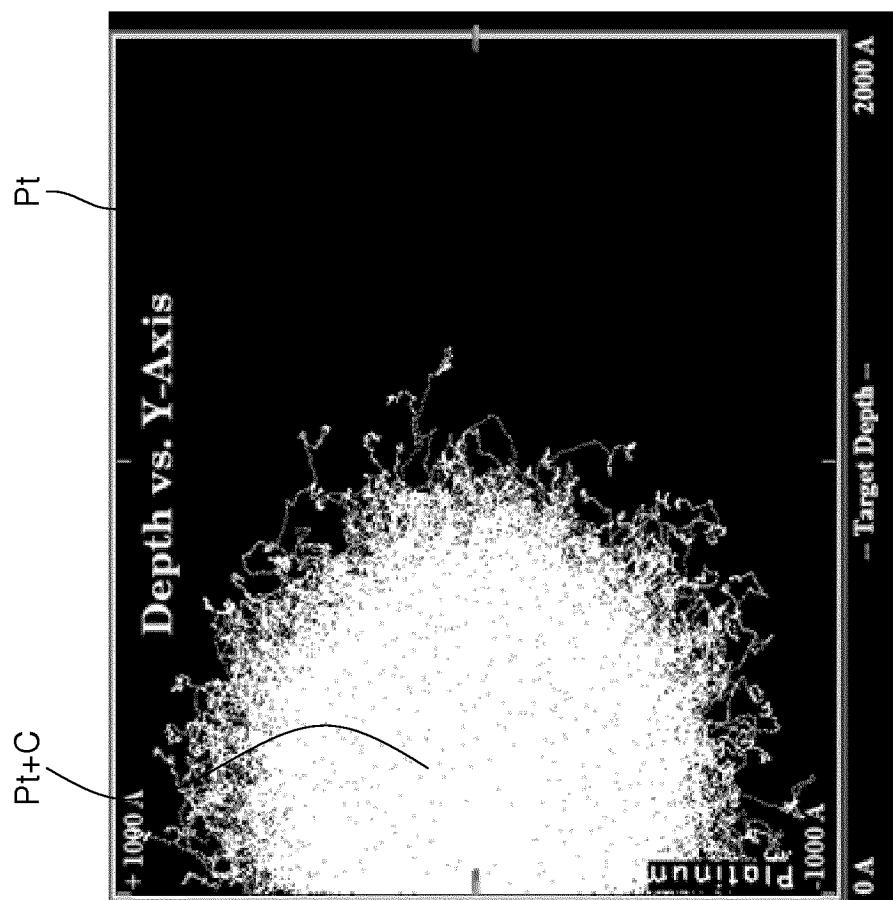


Fig. 5A

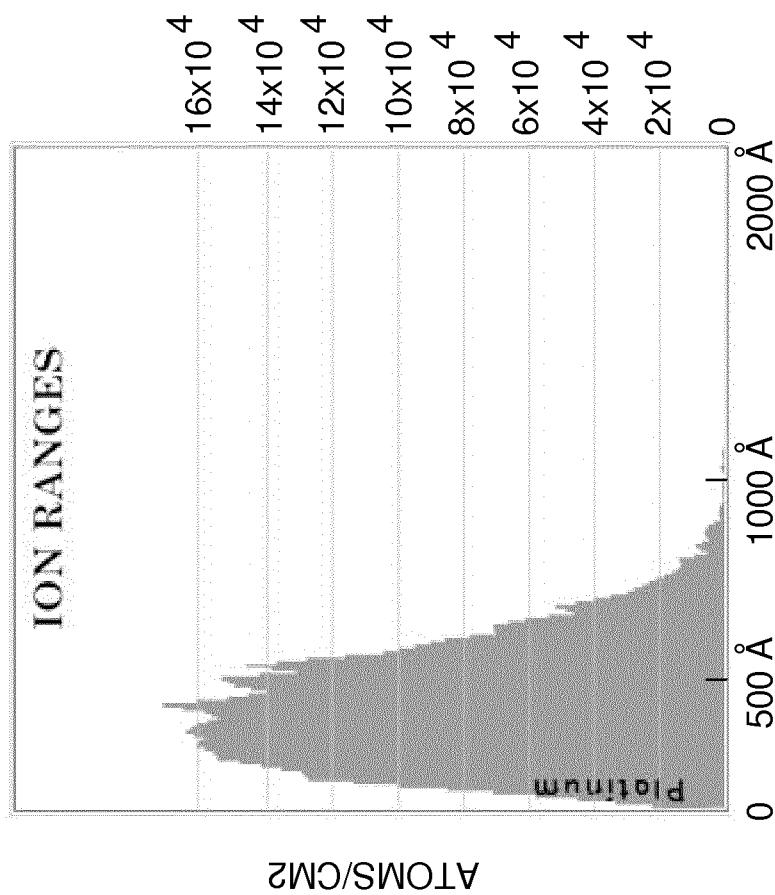


Fig. 5B

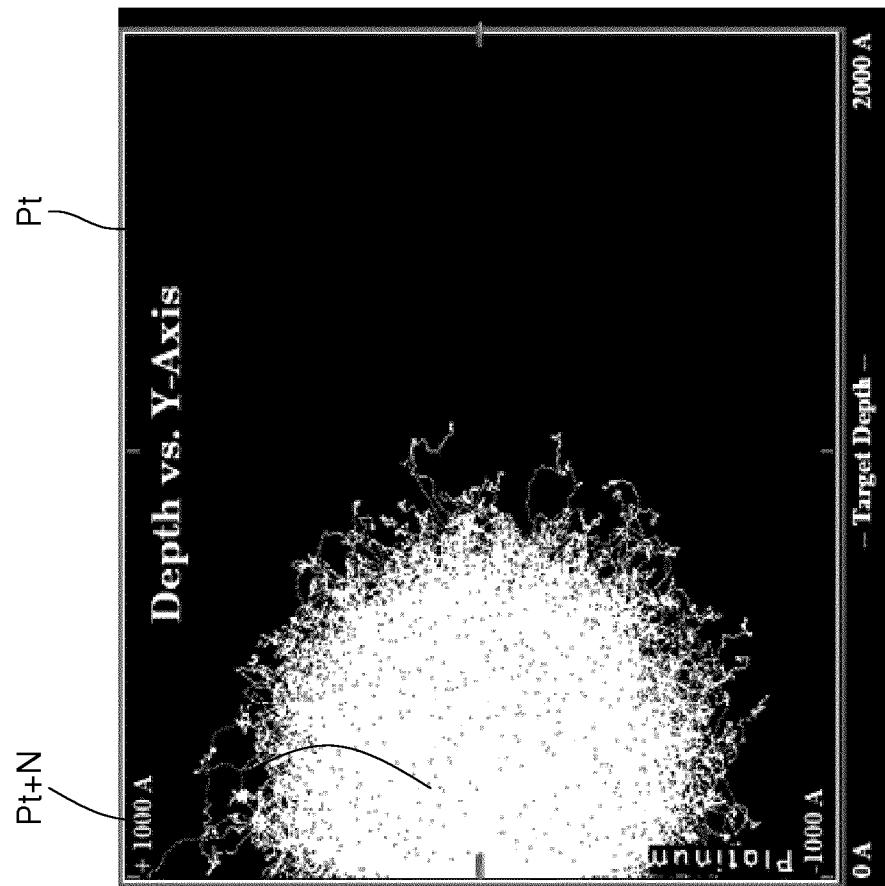


Fig. 6A

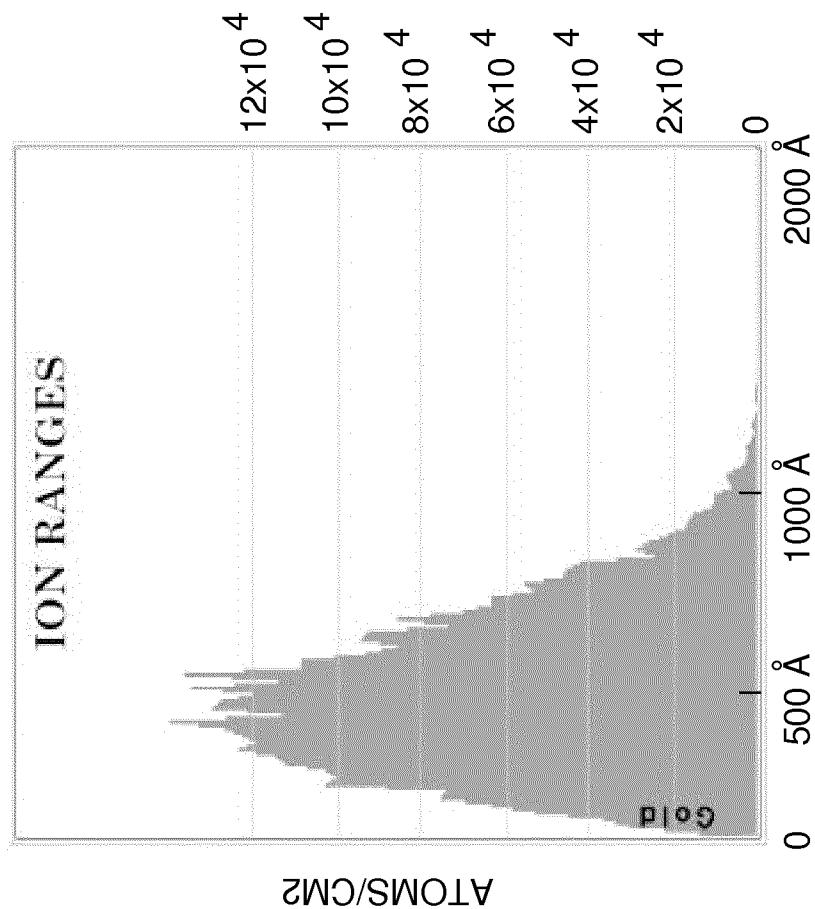


Fig. 6B

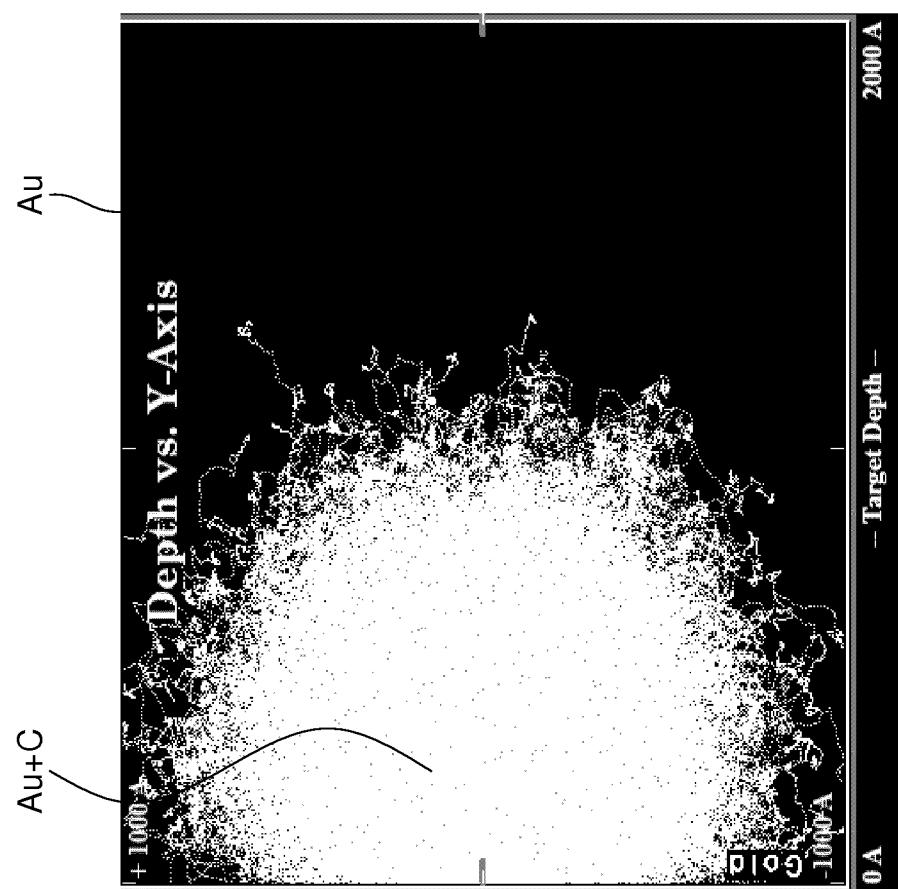
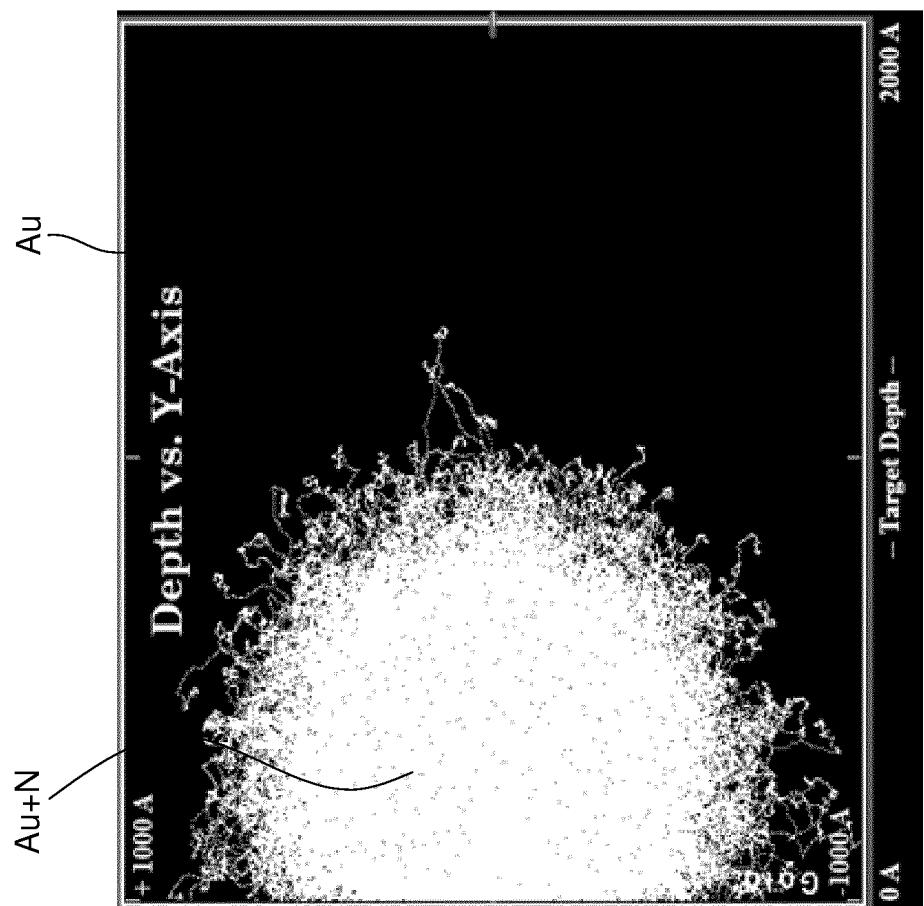
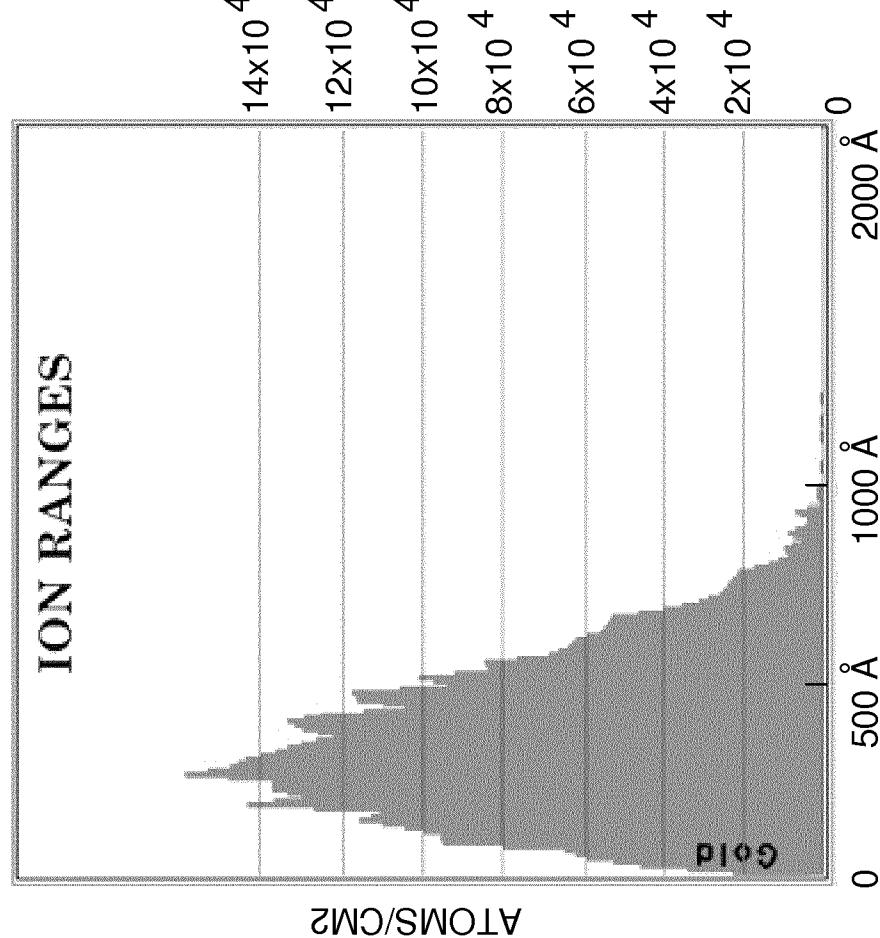


Fig. 7A



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/066615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C23C14/48 B22F1/02 C23C14/22
 ADD.

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)
C23C 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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003 147473 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 21 May 2003 (2003-05-21) Y claims 6,7; example 4 -----	1,3,5,6, 11,14 4,10
X	JP H04 280902 A (ALLOY KOGYO KK; SATO MAMORU) 6 October 1992 (1992-10-06) the whole document -----	1,2,6,11
X	DATABASE WPI Week 198522 1 January 1985 (1985-01-01) Thomson Scientific, London, GB; AN 1985-133209 XP002777734, & SU 1 122 420 A1 (MOSC AVIATION INST) 7 November 1984 (1984-11-07) abstract ----- -/-	1

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 November 2018	30/11/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Castagné, Caroline

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2018/066615

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/037927 A2 (QUERTECH INGENIERIE [FR]; BUSARDO DENIS [FR]) 3 April 2008 (2008-04-03) claims 1-6,13,15,16 -----	4,7-10
A	WO 2008/047049 A2 (QUERTECH INGENIERIE [FR]; BUSARDO DENIS [FR]) 24 April 2008 (2008-04-24) the whole document -----	6
A	WO 2005/085491 A2 (QUERTECH INGENIERIE QI SOC [FR]; GUERNALEC FREDERIC [FR]; BUSARDO DENI) 15 September 2005 (2005-09-15) page 5, line 28 - page 7, line 27 -----	5,6
A	WO 2011/020964 A1 (AIRCELLE SA [FR]; BOUILLOU FLORENT [FR]; LE DOCTE THIERRY JACQUES ALBE) 24 February 2011 (2011-02-24) the whole document -----	5,6
Y	FR 2 962 136 A1 (VALOIS SAS [FR]) 6 January 2012 (2012-01-06) claims 1-3 -----	7-9
X	US 2011/076587 A1 (WANG CONGHUA [US] ET AL) 31 March 2011 (2011-03-31) claims 1-9 -----	11,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/066615

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 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 No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

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

See additional 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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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.:

1-10, 14(in full); 11(in part)**Remark on Protest**

- | | |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. |
| <input type="checkbox"/> | The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. |
| <input type="checkbox"/> | No protest accompanied the payment of additional search fees. |

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

1. Claims: 1-10, 14 (in full); 11 (in part)

Providing a powder material formed by a plurality of particles having an outer layer and a metal core, said particles being generally spherical in shape, with a radius (R).

1.1. Claims: 1-10

Method for the surface treatment of a powder metal material, said method comprising the step of providing a powder formed by a plurality of particles of the metal material to be treated, and subjecting said powder metal particles to an ion implantation process by directing, towards an outer surface of the particles, a mono- or multi-charged ion beam produced by a mono- or multi-charged ion source, said particles being generally spherical in shape, with a radius (R).

1.2. Claims: 14 (in full); 11 (in part)

Powder material formed by a plurality of particles having a metal core made from non-precious metal selected from among Mg, Ti and Al; having a ceramic outer layer made from carbide or nitride of the same metal as the metal core, said particles being generally spherical in shape, with a radius (R).

2. Claims: 12 (in full); 11 (in part)

Powder material formed by a plurality of particles having a ceramic outer layer and a metal core, said particles being generally spherical in shape, with a radius (R), with approximately 50% of the particles having a diameter of between 1 and 2 micrometres, the diameter of the particles not exceeding 50 micrometres.

3. Claims: 13 (in full); 11 (in part)

Powder material formed by a plurality of particles having a ceramic outer layer and a metal core made from precious metal selected from among gold and platinum; said particles being generally spherical in shape, with a radius (R).

4. Claims: 15 (in full); 11 (in part)

Powder material formed by a plurality of particles having a ceramic outer layer and a metal core, said particles being generally spherical in shape, with a radius (R), in which the concentration of ceramic material increases from the outer surface to approximately 5% of the length of the radius (R) of the particles, and subsequently decreases to approximately 10% of the length of the radius (R) of the particles, whereat the concentration is substantially zero.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/066615

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2003147473	A	21-05-2003	NONE		
JP H04280902	A	06-10-1992	NONE		
SU 1122420	A1	07-11-1984	NONE		
WO 2008037927	A2	03-04-2008	EP 2066829 A2 FR 2906261 A1 WO 2008037927 A2		10-06-2009 28-03-2008 03-04-2008
WO 2008047049	A2	24-04-2008	FR 2907469 A1 WO 2008047049 A2		25-04-2008 24-04-2008
WO 2005085491	A2	15-09-2005	AU 2005219596 A1 BR PI0507447 A CA 2554921 A1 EP 1725694 A2 FR 2879625 A1 JP 2007524760 A KR 20070029139 A NZ 549587 A US 2009212238 A1 WO 2005085491 A2		15-09-2005 10-07-2007 15-09-2005 29-11-2006 23-06-2006 30-08-2007 13-03-2007 27-08-2010 27-08-2009 15-09-2005
WO 2011020964	A1	24-02-2011	FR 2949236 A1 WO 2011020964 A1		25-02-2011 24-02-2011
FR 2962136	A1	06-01-2012	NONE		
US 2011076587	A1	31-03-2011	CN 102639744 A EP 2483436 A2 JP 2013506050 A KR 20120082903 A US 2011076587 A1 WO 2011038406 A2		15-08-2012 08-08-2012 21-02-2013 24-07-2012 31-03-2011 31-03-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/066615

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C23C14/48 B22F1/02 C23C14/22
 ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

C23C B22F

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2003 147473 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 21 mai 2003 (2003-05-21) revendications 6,7; exemple 4 -----	1,3,5,6, 11,14 4,10
X	JP H04 280902 A (ALLOY KOGYO KK; SATO MAMORU) 6 octobre 1992 (1992-10-06) le document en entier -----	1,2,6,11
X	DATABASE WPI Week 198522 1 janvier 1985 (1985-01-01) Thomson Scientific, London, GB; AN 1985-133209 XP002777734, & SU 1 122 420 A1 (MOSC AVIATION INST) 7 novembre 1984 (1984-11-07) abrégé ----- -/-	1

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

"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

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

"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

"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)

"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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20 novembre 2018

30/11/2018

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,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Castagné, Caroline

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/066615

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2008/037927 A2 (QUERTECH INGENIERIE [FR]; BUSARDO DENIS [FR]) 3 avril 2008 (2008-04-03) revendications 1-6,13,15,16 -----	4,7-10
A	WO 2008/047049 A2 (QUERTECH INGENIERIE [FR]; BUSARDO DENIS [FR]) 24 avril 2008 (2008-04-24) le document en entier -----	6
A	WO 2005/085491 A2 (QUERTECH INGENIERIE QI SOC [FR]; GUERNALEC FREDERIC [FR]; BUSARDO DENI) 15 septembre 2005 (2005-09-15) page 5, ligne 28 - page 7, ligne 27 -----	5,6
A	WO 2011/020964 A1 (AIRCELLE SA [FR]; BOUILLON FLORENT [FR]; LE DOCTE THIERRY JACQUES ALBE) 24 février 2011 (2011-02-24) le document en entier -----	5,6
Y	FR 2 962 136 A1 (VALOIS SAS [FR]) 6 janvier 2012 (2012-01-06) revendications 1-3 -----	7-9
X	US 2011/076587 A1 (WANG CONGHUA [US] ET AL) 31 mars 2011 (2011-03-31) revendications 1-9 -----	11,14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Cadre n°. II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche
(suite du point 2 de la première feuille)

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. Les revendications n°s se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :
2. Les revendications n°s parce qu'elles 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 parce qu'elles 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 n°. III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 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 exigées 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 revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes 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. Aucunes taxes additionnelles demandées n'ont été payées 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.
1-10, 14(complètement); 11(en partie)

- Remarque quant à la réserve
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
 - Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
 - Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

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

1. revendications: 1-10, 14(complètement); 11(en partie)

Provision d'un matériau à l'état de poudre formé d'une pluralité de particules ayant une couche extérieure et un coeur métallique, ces particules ayant une forme générale sphérique avec un rayon (R).

1.1. revendications: 1-10

Procédé de traitement de surface d'un matériau métallique à l'état de poudre, ce procédé comprenant l'étape qui consiste à se munir d'une poudre formée d'une pluralité de particules du matériau métallique à traiter, et à soumettre ces particules de poudre métallique à un processus d'implantation ionique en dirigeant vers une surface extérieure de ces particules un faisceau d'ions monochargés ou multichargés produit par une source d'ions monochargés ou multichargés, ces particules présentant une forme générale sphérique avec un rayon (R).

1.2. revendications: 14(complètement); 11(en partie)

Matériau à l'état de poudre formé d'une pluralité de particules au coeur métallique en métal non précieux choisi parmi le Mg, Ti et Al; ayant une couche extérieure céramique en carbure ou nitrule du même métal que le coeur métallique, ces particules ayant une forme générale sphérique avec un rayon (R).

2. revendications: 12(complètement); 11(en partie)

Matériau à l'état de poudre formé d'une pluralité de particules ayant une couche extérieure céramique et un coeur métallique, ces particules ayant une forme générale sphérique avec un rayon (R) avec environ 50% des particules ayant un diamètre compris entre 1 et 2 micromètres, le diamètre des particules n'excédant pas 50 micromètres.

3. revendications: 13(complètement); 11(en partie)

Matériau à l'état de poudre formé d'une pluralité de particules ayant une couche extérieure céramique et un coeur métallique en métal précieux choisi parmi l'or et le platine; ces particules ayant une forme générale sphérique avec un rayon (R).

4. revendications: 15(complètement); 11(en partie)

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Matériau à l'état de poudre formé d'une pluralité de particules ayant une couche extérieure céramique et un cœur métallique, ces particules ayant une forme générale sphérique avec un rayon (R), et dont la concentration en matériau céramique va en croissant depuis la surface extérieure jusqu'à environ 5% de la longueur du rayon (R) des particules, puis va en décroissant jusqu'à environ 10% de la longueur du rayon (R) des particules où elle est sensiblement nulle.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/066615

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 2003147473	A	21-05-2003	AUCUN		
JP H04280902	A	06-10-1992	AUCUN		
SU 1122420	A1	07-11-1984	AUCUN		
WO 2008037927	A2	03-04-2008	EP 2066829 A2 FR 2906261 A1 WO 2008037927 A2	10-06-2009 28-03-2008 03-04-2008	
WO 2008047049	A2	24-04-2008	FR 2907469 A1 WO 2008047049 A2	25-04-2008 24-04-2008	
WO 2005085491	A2	15-09-2005	AU 2005219596 A1 BR PI0507447 A CA 2554921 A1 EP 1725694 A2 FR 2879625 A1 JP 2007524760 A KR 20070029139 A NZ 549587 A US 2009212238 A1 WO 2005085491 A2	15-09-2005 10-07-2007 15-09-2005 29-11-2006 23-06-2006 30-08-2007 13-03-2007 27-08-2010 27-08-2009 15-09-2005	
WO 2011020964	A1	24-02-2011	FR 2949236 A1 WO 2011020964 A1	25-02-2011 24-02-2011	
FR 2962136	A1	06-01-2012	AUCUN		
US 2011076587	A1	31-03-2011	CN 102639744 A EP 2483436 A2 JP 2013506050 A KR 20120082903 A US 2011076587 A1 WO 2011038406 A2	15-08-2012 08-08-2012 21-02-2013 24-07-2012 31-03-2011 31-03-2011	