



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 899.182

Classif. Internat.:

B22F/C25F

Mis en lecture le:

17 -09- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle**Vu le procès-verbal dressé le 16 mars 1984 à 14 h 55*

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : OLIN CORPORATION
427 North Shamrock Street, East Alton, Illinois
62024 (Etats-Unis d'Amérique)

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles

un brevet d'invention pour Procédé et appareil de production de particules de fer ou d'alliages de fer équiaxiales et particules ainsi obtenues

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 12 janvier 1984, n°s 570.119 et 570.120 au nom de Michael J. Pryor et Lifun Lin dont elle est l'ayant cause

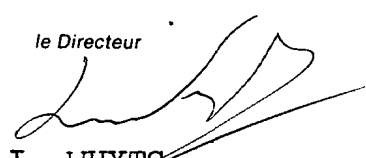
Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 17 septembre 1984

PAR DELEGATION SPECIALE

le Directeur


L. WUYTS

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par

OLIN CORPORATION

pour:

"Procédé et appareil de production de particules de fer
ou d'alliages de fer équiaxiales et particules ainsi ob-
tenues"

Priorité de deux demandes de brevet aux Etats-Unis
d'Amérique déposées le 12 janvier 1984, sous les
n° 570.119 et 570.120 au nom de Michael J. Pryor et
Lifun Lin.



"Procédé et appareil de production de particules de fer
ou d'alliages de fer équiaxiales et particules ainsi ob-
tenues"

La présente invention est relative à un procé-
5 dé et à un appareil de production de particules de fer ou
d'alliages de fer, aciculaires ou équiaxiales, ainsi
qu'aux particules ainsi obtenues.

Bien que l'invention puisse faire l'objet d'une
gamme étendue d'applications, elle se rapporte plus
10 particulièrement à un appareil et à un procédé de produc-
tion de particules de fer ou d'alliages de fer, essen-
tiellement équiaxiales ou aciculaires, relativement bon
marché, pour des applications d'enregistrement magnétique.

Jusqu'à présent, diverses matières pulvérulen-
15 tes magnétiques ont été proposées pour être utilisées
dans la préparation des milieux d'enregistrement magnéti-
que, par exemple le $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, le Fe_2O_3 dopé au Co, le
 Fe_3O_4 , le Fe_3O_4 dopé au Co, le $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, le CrO_2 ,
etc. La préparation de ces poudres requiert un procédé
20 plutôt long et coûteux. Par exemple, on peut fabriquer
des particules de fer aciculaires par la réduction de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
en lit fluidisé. Ces particules de fer sont extrê-
mement pyrophoriques et requièrent un traitement intensif
pour les rendre passives.

25 Un certain nombre de procédés différents ont été



proposés pour la production de matières pulvérulentes formées d'alliages métalliques ferromagnétiques, tels que celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.274.865. Outre le fait qu'il décrit un procédé
5 de préparation d'une poudre magnétique convenant à l'enregistrement magnétique, formée principalement de fer, ce brevet mentionne d'autres techniques de production de particules aciculaires ferromagnétiques. Toutefois, il ne concerne en aucun cas le procédé de fabrication particulier de particules de fer ou d'alliage de fer,
10 équiaxiales ou aciculaires, tel que décrit dans le cadre de la présente invention.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.290.799 décrit, par exemple, "un pigment métallique ferromagnétique pour des applications d'enregistrement magnétique, qui est formé essentiellement de fer et qui est caractérisé par des particules aciculaires bien développées et des propriétés supérieures comme support d'enregistrement, et un procédé pour la production de
15 cette matière ". Le procédé de production de poudres métalliques, faisant l'objet de ce brevet, est tout à fait différent de la présente invention.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.556.962 de Pryor et coll. décrit un procédé de récupération de ferrailles de cuivre contenant du fer et le brevet des
25 Etats-Unis d'Amérique n° 4.264.419 de Pryor décrit un procédé de désétamage électrochimique d'alliages à base de cuivre. Dans les deux brevets, on ne décrit ni ne mentionne en aucun cas l'obtention d'une bande comportant de fines particules de fer distribuées dans la totalité de celle-ci ou la dissolution de la bande pour récupérer
30

pérer les particules. Par conséquent, la présente invention se différencie nettement de ces brevets antérieurs.

5 Un but de la présente invention consiste à prévoir un procédé de production de particules ferromagnétiques, essentiellement équiaxiales ou aciculaires, de l'anisotropie structurale ou magnétique désirée, qui conviennent à l'incorporation dans des milieux d'enregistrement magnétique usuels.

10 Un avantage de la présente invention est de prévoir un procédé de production de particules de fer ou d'alliage de fer, essentiellement équiaxiales, qui permet de pallier aux limitations et inconvénients des agencements antérieurs décrits.

15 Un autre avantage de la présente invention est de prévoir un procédé de production de fines particules de fer ou d'alliage de fer, relativement bon marché.

On prévoit, par conséquent, un procédé et un appareil de production de particules de fer ou d'alliage de fer, essentiellement équiaxiales. On obtient une bande de métal ou d'alliage métallique contenant de fines particules équiaxiales de fer ou d'alliage de fer distribuées dans la totalité de celle-ci. On dissout sélectivement la bande métallique sans pratiquement dissoudre les particules de fer ou d'alliage de fer afin de récupérer les particules. Le procédé peut impliquer l'utilisation de l'appareil qui facilite la récolte des particules. Les particules ouvrées recueillies ont une longueur de l'ordre d'environ 0,05 à environ 0,5 micron et un rapport d'aspect se situant entre environ 4/1 et environ 15/1. Les particules recueillies peuvent être essentiellement équiaxiales dans une gamme de tail-

les d'environ 0,05 à environ 0,5 micron.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description ci-après, donnée à titre d'exemple non limitatif et en se référant aux des-
5 sins annexés, dans lesquels:

La figure 1 est une représentation schématique d'un appareil de formation de bande comportant des particules de fer essentiellement équiaxiales suivant la présente invention.

10 La figure 2 est un graphique montrant la dissolution anodique de cuivre et de fer dans une solution de sulfate de sodium.

La figure 3 est une représentation schématique d'un appareil pour réaliser la présente invention.

15 La figure 4 est une représentation schématique d'un récipient électromagnétique suivant la présente invention.

La présente invention est relative à un procédé et un appareil de production de particules ferromagnétiques essentiellement équiaxiales ou aciculaires.
20 Le procédé requiert un métal ou une bande de métal comportant de fines particules de fer ou d'alliages de fer, essentiellement équiaxiales, qui y sont distribuées. On peut préparer une bande d'alliage à base de cuivre con-
25 tenant des particules ferromagnétiques, par une solidification rapide, de telle sorte que des particules de fer ou d'alliages de fer, essentiellement équiaxiales, d'une dimension se situant entre environ 0,05 et environ 0,5 micron soient distribuées de façon sensiblement homogène
30 ou isotropique dans la totalité de la matrice de métal de base solidifiée. Les particules équiaxiales peuvent avoir une morphologie sphérique ou cubique. La bande

✓

d'alliage de cuivre résultante comporte des particules ferromagnétiques essentiellement équiaxiales avec l'anisotropie magnétique ou conventionnelle désirée. Suivant les nécessités, ces fines particules essentiellement équiaxiales peuvent être allongées par un laminage à froid de manière à obtenir des particules dont le rapport d'aspect se situe entre environ 4/1 et environ 15/1, et de préférence entre environ 5/1 et environ 7/1. La bande d'alliage de cuivre résultante comporte des particules ferromagnétiques aciculaires avec l'anisotropie magnétique ou conformationnelle désirée.

D'une manière plus spécifique, on fond un métal de base par une technique usuelle désirée quelconque. Le métal de base comprend de préférence du cuivre, un alliage de cuivre, de l'or ou un alliage d'or. Il entre, de plus, dans le cadre de la présente invention, de prévoir de petites additions de métaux de transition, tels que décrits ci-après. On mélange le fer dans le métal de base fondu pour former une masse fondue à une seule phase, essentiellement homogène. Bien que le fer puisse constituer environ 20% en poids du mélange total, le fer constitue de préférence environ 20 à environ 60% en poids du mélange. Le fer est de préférence essentiellement pur bien qu'il puisse contenir certaines impuretés ou éléments dopants.

Bien que la présente invention se réfère principalement à une bande métallique formée de cuivre et de fer, il entre dans le cadre de la présente invention d'ajouter certains autres composants désirés à la masse fondue pour modifier la composition des particules ferromagnétiques. On peut incorporer par addition à la masse



fondu des additions de métaux de transition pour accroître les propriétés magnétiques des particules d'alliage de fer aciculaires résultantes. Le nickel, le cobalt, le manganèse et d'autres éléments de transition en une quantité efficace allant jusqu'à des pourcentages en poids d'environ 10% au maximum et de préférence entre environ 2 et environ 7%, sont avantageux à cet égard et entrent dans le cadre des techniques de formation d'alliage usuelles.

On prépare de préférence la bande par une solidification rapide d'une manière désirée quelconque, telle que par filage par fusion. D'autres techniques applicables, telles qu'une atomisation, sont décrites dans un article intitulé "Rapid Solidification of Metallic Particulates" de Grant dans Journal of Metals, janvier 1983. En utilisant ces autres techniques, les non particules peuvent être disposées dans des éléments ou parties non continus de matrice d'alliage de cuivre. D'une manière générale, on réalise ce procédé de séparation des particules de fer désirées de la même façon que pour les dissolutions de bandes.

Si l'on se réfère à la figure 1, on y a représenté un appareil caractéristique 10 utilisé pour produire une fine bande, longue, continue 12 de cuivre ou d'alliage de cuivre dispersé par du fer ou un alliage de fer. Le mélange de métal de base de cuivre et de fer fondus 14 peut être introduit dans un tube résistant à la chaleur 16 fait en un matériau, tel que du quartz. Le tube 16 peut être pourvu d'un ajutage 18 ayant un diamètre d'environ 0,3 à environ 1,5 mm à une extrémité. La matière fondue 14 est de préférence maintenue à une température légèrement au-dessus du point de liquidus de

la masse fondue par des moyens appropriés quelconques, tels qu'une résistance thermique 20. Bien que la température ne puisse pas dépasser plus d'environ 200°C le point de liquidus, elle ne dépasse pas de préférence plus d'environ 100°C le point de liquidus. Quelles
5 que soient les limitations de température ci-dessus, la matière fondue peut être maintenue à une température désirée quelconque. Un substrat de refroidissement 22, tel qu'une roue de refroidissement, peut être agencé à
10 rotation en dessous du tube résistant à la chaleur 16. La roue de refroidissement peut avoir un diamètre désiré quelconque et elle peut tourner à une vitesse périphérique se situant approximativement entre 320 et 2562 mètres par minute (m/minute), et de préférence entre environ 640 et 1281 mètres/minute. Toutefois, il entre
15 dans le cadre de la présente invention de faire tourner la roue à une vitesse désirée quelconque. L'extrémité ouverte 18 de l'ajutage est de préférence positionnée à moins d'environ 5 mm et de préférence à moins d'environ
20 2 mm d'une surface lisse 24 de la roue 22. La matière fondue est éjectée du tube 16 sur la surface en rotation 24 sous une pression d'environ 0,034 à environ 0,276 MPa et de préférence d'environ 0,103 à environ 0,172 MPa appliquée à la masse fondue 14. Dès que la matière fon-
25 due entre en contact avec la surface en rotation 24, la masse fondue se refroidit rapidement et se solidifie sous la forme d'une fine bande continue 12 dont les particules de fer sont distribuées de façon essentiellement homogène ou isotropique dans la totalité de la matrice
30 de métal de base en cuivre.

L'épaisseur et la largeur de la fine bande 12



obtenue peuvent être déterminées par un certain nombre de facteurs. Par exemple, la tension superficielle entre la matière fondue et la surface 24 de la roue de refroidissement mobile 22 modifie la forme ou conformation de la bande 12. Lorsque la tension superficielle de la masse fondue augmente par rapport à la roue, la bande a tendance à devenir plus épaisse et plus étroite. Une élévation de la vitesse rotationnelle de la roue de refroidissement forme une bande plus mince, plus large.

La pression d'éjection de la masse fondue 14 modifie également la forme de la bande. Lorsque la pression augmente, la largeur de la bande s'accroît tandis que son épaisseur diminue. Le diamètre de l'ajutage se situant entre environ 0,3 et 1,5 mm et de préférence entre environ 0,8 et environ 1,2 mm est également un facteur. La bande est d'autant plus mince et plus étroite que le diamètre de l'ajutage est plus petit. Evidemment, la température d'éjection et la viscosité de la masse fondue sont également des facteurs critiques. La bande est d'autant plus mince et plus large que la masse fondue est plus chaude et moins visqueuse. On estime que la viscosité doit se situer dans la gamme d'environ 0,01 à environ 1 poise.

On doit tenir compte dans le choix du matériau utilisé pour fabriquer la roue de refroidissement de la mouillabilité entre la fine bande fondue et la surface 24. Cette mouillabilité est principalement déterminée par les tensions superficielles de la masse fondue et du substrat. On a constaté qu'une roue de refroidissement constituée de cuivre peut être utilisée avantageusement pour fabriquer une bande en les matières sus-



mentionnées. Toutefois, il entre également dans le cadre de la présente invention d'utiliser d'autres matières, telles que, par exemple, un alliage de cuivre, de l'aluminium, un alliage d'aluminium, de l'acier, un alliage d'acier ou du graphite.

La température de la matière fondue ou masse fondue est de préférence légèrement au-dessus de son point de liquidus. Comme on l'a mentionné ci-dessus, bien que la température ne puisse pas dépasser plus d'environ 200°C le point de liquidus, elle ne dépasse pas de préférence plus d'environ 100°C le point de liquidus. Si la température est en dessous du point de liquidus, le mélange contiendrait certaines particules solides et ne se formerait pas d'une façon appropriée. Inversément, si la température est trop élevée au-dessus du point de fusion, la masse fondue pourrait soit s'étaler sur la surface de refroidissement de la roue de refroidissement de telle sorte que la bande devienne trop mince, soit se séparer par vaporisation de la roue avant de se solidifier en une bande. Par conséquent, la température préférée est légèrement au-dessus du point de liquidus de telle sorte que la roue de refroidissement puisse extraire suffisamment de chaleur pour rendre immédiatement la bande légèrement solide et lui conférer une certaine stabilité ou résistance mécanique. Suivant la composition particulière de la masse fondue et d'autres paramètres opératoires du procédé, la vitesse de refroidissement pourrait être d'environ 10^2 à 10^8 °K par seconde et de préférence d'environ 10^2 à environ 10^6 °K par seconde.

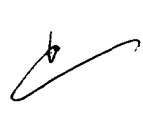
Bien qu'on ait mentionné l'utilisation d'une roue de refroidissement comme appareil préféré pour former la



bande, il entre également dans le cadre de la présente invention de conformer la bande par des moyens usuels désirés quelconques.

La présente invention requiert la formation
5 d'une bande continue ou de morceaux d'alliage métallique qui soient utilisables comme matériau intermédiaire pour produire des particules de fer ou d'alliages de fer essentiellement équiaxiales. La majeure partie des particules ferromagnétiques sont distribuées de façon homogène
10 ou isotropique dans la totalité de la bande, sont essentiellement équiaxiales de forme, et sont de préférence dimensionnées de telle sorte que chaque particule constitue un domaine magnétique isolé, c'est-à-dire de l'ordre d'environ 0,05 à environ 0,5 micron. Au cours de la
15 solidification, il y a deux modes de précipitation du fer pour une masse fondue de cuivre-fer rapidement solidifiée. La première solidification a tendance à être relativement grossière et du type plaque et les particules de fer ont généralement une taille au-dessus d'environ
20 2 microns. La solidification secondaire se produit presque au stade terminal de solidification et confère à la majorité des particules une morphologie essentiellement équiaxiale, d'une taille de l'ordre d'environ 0,02 à environ 0,5 micron. Les particules équiaxiales peuvent
25 être de forme cubique ou sphérique.

La taille des particules est déterminée par le temps de solidification de la matière solide, qui à son tour est déterminé par des facteurs tels que la vitesse de coulée, l'épaisseur de la pièce coulée et la conductivité thermique de l'alliage. Des sections de pièce
30 coulée plus épaisses produisent des particules plus grandes tandis que des sections de pièce coulée plus minces pro-



duisent de petites particules. De même, une vitesse de refroidissement plus rapide conduit à la formation de plus petites particules.

La bande de cuivre ou d'alliage de cuivre finale
5 à produire contient de préférence des particules de fer ou d'alliage de fer essentiellement équiaxiales, dispersées de façon isotropique ou homogène dans la totalité de la matrice. Toutefois, il peut être désirable que la bande de cuivre ou d'alliage de cuivre finale contienne
10 de préférence des particules ferromagnétiques, aciculaires dispersées de façon isotropique ou homogène dans la totalité de la matrice. Jusqu'à présent, le procédé décrit a permis d'obtenir des particules équiaxiales espacées de façon homogène ou isotropique. L'étape suivante peut ensuite être dirigée pour allonger les particules.
15 Pour réaliser cela, la bande coulée est de préférence laminée de manière à obtenir le rapport d'aspect désiré. On peut réaliser ce laminage à froid ou à chaud suivant la résistance des particules ferreuses.
20 Si l'on réalise le laminage à chaud, il doit être réalisé à une température ne dépassant pas environ 300°C à environ 900°C. Le rapport d'aspect, c'est-à-dire le rapport de la longueur à la largeur, des particules se situe de préférence entre environ 5/1 et environ 7/1,
25 bien qu'il puisse se situer dans la gamme d'environ 4/1 à environ 15/1. La bande contient à présent des particules de fer ou d'alliage de fer, aciculaires, ouvrées produites par l'étape de laminage. Il peut être désirable de recuire la bande laminée à froid ou de ramollir
30 les particules, suivant les nécessités. Pour ramollir les particules de fer, le recuit requiert des tempéra-



res de l'ordre d'environ 400 à environ 900°C. On notera que si les particules de fer sont aciculaires, elles ne changeront pas de forme lors du recuit.

Le procédé se poursuit avec la dissolution de
5 la matrice de la bande ou des morceaux sans pratiquement dissoudre les particules de fer ou d'alliage de fer contenues dans celle-ci. Les particules peuvent ensuite être récupérées. On dissout de préférence la matrice par électrolyse; toutefois, il entre dans le cadre de
10 la présente invention de dissoudre la matrice par n'importe quel autre procédé désiré.

Suivant le procédé de fabrication préféré, on immerge une bande métallique contenant des particules de fer ou d'alliage de fer essentiellement équiaxiales ou
15 aciculaires, telles que spécifiées ci-dessus, dans un électrolyte aqueux. On choisit l'électrolyte spécifique pour rendre passives les particules de fer ou d'alliage de fer tout en permettant une dissolution anodique électrolytique agressive de la matrice métallique ou
20 d'alliage métallique. Le contrôle du potentiel électrique auquel on maintient la bande est d'une importance critique et est de plus décrit ci-après. Le sulfate de sodium dans la gamme des pH neutres est un électrolyte préféré à cet égard. La concentration en sulfate de so-
25 dium n'est pas extrêmement critique bien que l'on préfère utiliser des concentrations se situant entre environ 0,05 N et environ 4,0 N. D'autres électrolytes convenant pour ce type d'applications sont les sulfates des métaux alcalins.

30 Après cela, on immerge la bande continue ou non continue spécifique dans un bain électrolytique du type

susmentionné, et on fait passer un courant électrique entre une électrode prise comme électrode d'opposition ou cathode et la bande prise comme électrode de travail ou anode. La bande est de préférence supportée dans un
 5 récipient électriquement conducteur (servant également d'électrode de travail) auquel on peut appliquer le courant extérieur, tel que décrit ci-après. Au fur et à mesure que la bande se dissout, on recueille les particules de fer ou d'alliage de fer dans le récipient formant
 10 plate-forme, d'où elles peuvent être aisément récupérées. On maintient le potentiel extérieur dans la gamme des potentiels passifs des particules de fer ou d'alliage de fer de la bande. Le résultat est la dissolution anodique de la matrice de cuivre et la récupération des parti-
 15 cules de fer rendues passives.

Par exemple, on immerge la bande dans un électrolyte de sulfate de sodium et on la maintient à un potentiel critique d'environ 0,0 volt_{ESH} (électrode standard à hydrogène) à environ 1,5 volt_{ESH}. De plus, la
 20 gamme préférée de ce potentiel électrique est d'environ 0,25 volt_{ESH} à environ 1 volt_{ESH}. Les tensions maximales sont spécifiées de telle sorte que l'on tire un courant anodique élevé de l'ordre d'approximativement 2 ampères/cm² de la matrice de cuivre ou d'alliage de cui-
 25 vre. La figure 2, qui représente la dissolution anodique de cuivre et de fer dans une solution de sulfate de sodium, montre qu'on tire un faible courant, inférieur à quelques microampères/cm² des particules de fer ou d'alliage de fer passives lorsque l'on établit le poten-
 30 tiel tel que décrit ci-dessus.

L'appareil permettant de réaliser le procédé de



la présente invention est illustré par la figure 3.
 L'électrode de travail 30 se compose essentiellement d'une
 surface de support électriquement conductrice 31 et d'une
 bande 12 reliée par l'intermédiaire d'un fil d'alimenta-
 5 tion 32 à la borne positive 34 d'un potentiostat 36. La
 surface 31 doit être passive dans l'électrolyte. La bor-
 ne négative 38 du potentiostat est reliée par l'inter-
 médiaire d'un compteur de courant 44 à une électrode
 d'opposition 46 via des fils conducteurs 42 et 44. Une
 10 électrode de référence 48 est reliée à la borne 49 du
 potentiostat par un fil conducteur 52. Un potentiostat
 54 est relié aux fils conducteurs 32 et 52 par l'inter-
 médiaire de fils conducteurs 56 et 58 pour contrôler la
 différence de tension entre l'électrode de travail 30
 15 et l'électrode de référence 48. Le bain d'électrolyte 50,
 tel que mentionné ci-dessus, est maintenu à l'intérieur
 d'un réservoir 60. Le compteur de courant 44 contrôle
 le courant tandis que le potentiostat 54 permet le ré-
 glage potentiostatique de l'électrode de travail 30 avec
 20 le potentiostat 36.

La surface de support peut comprendre un réci-
 pient 33 pour supporter la bande 12 lorsqu'elle est dissou-
 te par le procédé électrochimique se produisant dans le
 réservoir 60. Le récipient 33 a de préférence une struc-
 25 ture en forme de boîte, dont la partie supérieure est
 ouverte, comportant des parois latérales 62 et un fond
 64. Le récipient 33 peut comporter des pieds 65 pour
 supporter la plate-forme sur le fond du récipient 60. Le
 récipient, constituant l'électrode de travail, est de
 30 préférence formé d'une matière inerte, qui ne se dissol-
 vera pas au cours du processus électrochimique. Il entre
 dans le cadre de la présente invention d'utiliser des



matières inertes, telles que le nickel, l'acier inoxydable, le platine ou le palladium.

Au fur et à mesure de la dissolution de la matrice de cuivre de la bande 12, elle est plaquée sur l'électrode d'opposition 46 et la majorité des particules de fer sont libérées. Certaines des particules de fer pourraient encore être difficiles à récupérer pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le procédé libère des morceaux de cuivre qui contiennent encore des particules de fer. Ces morceaux de cuivre contenant du fer peuvent flotter dans l'électrolyte et, par conséquent, rester en dehors de tout contact électrique avec la surface intérieure du récipient 33 ou avec la bande 12. Ceci empêche le cuivre de se dissoudre et de libérer les particules de fer emprisonnées. En second lieu, les particules de fer libres qui ont été recueillies dans le récipient 33 peuvent se répandre sur les côtés des parois 62 au cours du procédé ou lors de leur récolte du récipient formant plate-forme.

Pour rendre maximale la production de particules à partir de ce procédé, un aimant 70 peut être placé sous la surface de support 31. L'aimant attire de préférence les particules de fer libres sur le fond 64 du récipient 61 au cours du procédé. De plus, l'aimant attire les morceaux de cuivre contenant encore des particules de fer pour les faire entrer en contact avec le fond ou la bande non dissoute, de telle sorte que le cuivre puisse être dissous plus profondément pour libérer les particules de fer restantes. L'aimant est de préférence placé à l'extérieur du réservoir 60, de telle sorte qu'il ne soit pas corrodé par l'électrolyte 50. L'aimant peut



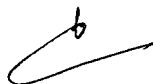
être soit du type permanent soit du type électromagnétique. Il doit créer un champ magnétique pouvant attirer les particules de fer pour les maintenir sur le fond 64 ou sur les parois du récipient. Il entre également dans le cadre de la présente invention de placer l'aimant entre la surface de fond du réservoir 60 et la surface de support du récipient 31. Le placement de l'aimant dans l'électrolyte peut requérir certaines précautions, telles que des enduits inertes ou l'utilisation d'une matière ferromagnétique inerte, pour l'empêcher de se corroder. Il entre également dans le cadre de la présente invention de placer l'aimant à l'intérieur du fond 64 ou des parois latérales du récipient 33 et de l'encapsuler avec un peu de matière non corrosive, telle que le métal de l'électrode de travail.

Une autre possibilité, telle qu'illustrée sur la figure 4, consiste à réaliser l'électrode de travail en une matière d'alliage ferromagnétique telle que, par exemple, une matière de nickel-chrome-fer, et à envelopper cette électrode d'une bobine de fil 80. En excitant la bobine au moyen d'un courant, l'électrode devient magnétique et attirera les particules de fer suivant les nécessités. Avec cette forme de réalisation, le champ électromagnétique peut être appliqué suivant les nécessités. Par exemple, pendant que l'on enlève le récipient 33 du réservoir 60 pour recueillir les particules de fer, on peut appliquer le champ pour attirer les particules sur les parois du récipient. Ensuite, on peut couper le champ de telle sorte que les particules puissent être aisément prélevées du récipient. Les bobines peuvent être placées à proximité ou autour du réci-

pient en une configuration désirée quelconque afin d'appliquer le champ en un endroit désiré quelconque sur le récipient.

Au cours du traitement électrochimique, le
5 cuivre métallique se sépare par dissolution de la matière de bande anodique et peut être aisément récupéré comme partie intégrante du traitement. Il est fortement avantageux d'utiliser une électrode d'opposition ou cathode
10 de 48 de cuivre. La cathode entière peut ensuite être fondue sans souillure et être réutilisée suivant les nécessités. Toutefois, on peut utiliser d'autres électrodes d'opposition métalliques, telles que des électrodes de platine, de plomb, de fer, d'acier inoxydable, etc, et le cuivre déposé électrolytiquement peut ensuite être
15 extrait mécaniquement. Le potentiel d'électrode doit être suffisamment abaissé à l'électrode d'opposition de cuivre de telle sorte que les ions de cuivre passant en solution se déposent anodiquement sous la forme de cuivre métallique sur la cathode. D'une manière générale,
20 on préfère utiliser une gamme de températures de travail d'environ 20 à environ 60°C, mais le procédé se fera dans des conditions économiques entre environ 0° et environ 100°C.

Une fois qu'une particule de fer est séparée
25 de tout contact électrique avec la surface de support 31, elle perdra rapidement la passivité provoquée par son traitement anodique. Les particules de fer ou d'alliage de fer sont quelque peu protégées par un film extérieur, que l'on croit être de l'oxyde de fer ou de l'hydroxyde
30 de fer. Toutefois, on doit faire attention à ce que les particules de fer ne se corrodent pas pour un rendement



maximum du procédé. La protection contre la corrosion des particules de fer séparées peut être réalisée de plusieurs manières. Le milieu électrolytique peut être désaéré par un balayage avec un gaz inerte, tel que, par exemple, de l'azote. La désaération agit en empêchant la corrosion des particules de fer libres.

On peut introduire un inhibiteur de corrosion pour la phase de fer ou d'alliage de fer dans l'électrolyte, pour autant qu'il ne réduise pas sensiblement le courant anodique porté par la matrice de cuivre ou d'alliage de cuivre. Ces inhibiteurs sont le molybdate de sodium en des concentrations d'environ 5×10^{-5} à environ 10^{-3} normales et le tungstate de sodium en des concentrations d'environ 10^{-4} à environ 10^{-3} normales. On peut ajouter d'autres inhibiteurs d'absorption qui n'ont pas d'influence spécifique sur la corrosion anodique de la matrice de cuivre. Par exemple, du cuivre peut être corrodé anodiquement à des densités de courant excédant environ 10 ma/cm^2 dans une solution de sulfate de sodium contenant du molybdate de sodium ou du tungstate de sodium en des concentrations d'environ 0,005 N. Ces inhibiteurs de corrosion du fer ne modifient pas de façon défavorable le courant anodique qui peut être obtenu de la dissolution du cuivre à des potentiels excédant environ 0,45 V_{ESH}.

Après la séparation électrochimique des particules et leur inhibition vis-à-vis de la corrosion dans la solution de base de sulfate de sodium, les particules sont de préférence rapidement filtrées et lavées avec de l'eau à laquelle on a ajouté un inhibiteur de corrosion oxydante. Ces inhibiteurs sont choisis parmi le

chromate de sodium, le nitrite de sodium, le tungstate de sodium et le molybdate de sodium en des concentrations d'environ 0,001 N à environ 0,1 N. Le lavage est suivi d'un séchage rapide et d'une conservation sous des conditions sèches de manière à empêcher la corrosion. Un
5 avantage important de la présente invention est que les particules de fer séparées ne sont pas pyrophoriques et qu'elles peuvent être aisément manipulées ou traitées. Pour conférer une protection additionnelle vis-à-vis de
10 la corrosion, on peut conserver les particules sous un gaz inerte, tel que de l'azote. De plus, on peut séparer les particules de fer par dimensions en utilisant une technique usuelle quelconque, telle qu'en les faisant passer au travers d'un tamis ou d'un filtre à lit fluidisé.
15 sé.

Il entre également dans le cadre de la présente invention de protéger les particules de fer ou d'alliage de fer recueillies, finales en les enrobant d'un métal, tel que du cuivre ou du cobalt. L'épaisseur de l'enro-
20 bage peut être de l'ordre d'environ 0,0025 à environ 0,0127 mm et de préférence de l'ordre d'environ 0,0050 à environ 0,0076 mm. L'enrobage peut être appliqué suivant une manière désirée quelconque, telle qu'en utilisant une technologie de placage non électrolytique
25 usuelle.

On peut utiliser les particules de fer ou d'alliage de fer, aciculaires ou équiaxiales, résultantes dans l'un quelconque des procédés usuels de préparation de milieux d'enregistrement magnétique, tels que des bandes magnétiques, des disques, des disques souples, des
30 cartes magnétiques ou des systèmes d'identification.



Les brevets et publications dont il est question dans le cadre de la présente invention sont donnés uniquement à titre de références.

On notera que l'on a réalisé, suivant la présente invention, un procédé de production de particules
5 de fer ou d'alliages de fer, qui satisfait aux buts et autres particularités susmentionnés. Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisation ci-dessus et que bien
10 des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.



REVENDICATIONS

1. Procédé de production de particules de fer ou d'alliage de fer, essentiellement équiaxiales, caracté-
 risé en ce qu'il consiste à prévoir une bande de cui-
 5 vre ou d'alliage de cuivre comportant de fines particu-
 les de fer ou d'alliage de fer, essentiellement équiaxia-
 les, distribuées dans celle-ci, et à dissoudre sélective-
 ment le cuivre ou l'alliage de cuivre sans pratiquement
 dissoudre les particules de fer ou d'alliage de fer pour
 10 récupérer les particules essentiellement équiaxiales,
 cette étape de dissolution comprenant l'immersion de la
 bande de cuivre ou d'alliage de cuivre dans une solution
 électrolytique choisie parmi les sulfates de métaux alca-
 lins, de telle sorte que les particules de fer ou d'allia-
 15 ge de fer soient rendues passives tout en permettant la
 dissolution électrolytique de la bande de cuivre ou d'al-
 liage de cuivre.

2. Procédé suivant la revendication 1, caracté-
 risé en ce que l'étape de dissolution comprend en outre
 20 la récolte des particules de fer ou d'alliage de fer.

3. Procédé suivant la revendication 2, caracté-
 risé en ce que l'on empêche la corrosion des particules
 recueillies.

4. Procédé suivant la revendication 3, caracté-
 25 risé en ce que l'on empêche la corrosion en appliquant
 un enrobage métallique sur les particules, d'une épais-
 seur de l'ordre d'environ 0,0025 à 0,0127 mm.

5. Procédé suivant la revendication 4, caracté-
 risé en ce que l'enrobage est essentiellement formé de
 30 cuivre.

6. Procédé suivant la revendication 4, caracté-
 risé en ce que l'enrobage est essentiellement formé de



cobalt.

7. Particules de fer ou d'alliage de fer libres à l'état tel que coulé, essentiellement équiaxiales et ayant une dimension de l'ordre d'environ 0,05 à environ
5 0,5 micron.

8. Particules de fer ou d'alliage de fer libres suivant la revendication 7, caractérisées en ce qu'elles présentent une morphologie essentiellement sphérique.

10 9. Particules de fer ou d'alliage de fer libres suivant la revendication 7, caractérisées en ce qu'elles présentent une morphologie essentiellement cubique.

10. Particules suivant la revendication 7, caractérisées en ce qu'elles comportent un enrobage métallique d'une épaisseur d'environ 0,0025 à 0,0127 mm.
15

11. Particules suivant la revendication 10, caractérisées en ce que l'enrobage métallique est essentiellement formé de cuivre.

12. Particules suivant la revendication 10, caractérisées en ce que l'enrobage métallique est essentiellement formé de cobalt.
20

13. A titre d'article de fabrication, un produit obtenu par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6.

25 14. Appareil pour recueillir des particules équiaxiales ferromagnétiques distribuées dans une matière métallique ou d'alliage métallique, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour dissoudre électrochimiquement la matière métallique ou d'alliage métallique
30 sans pratiquement dissoudre lesdites particules, ces moyens de dissolution électrochimique comprenant un ré-



servoir contenant un électrolyte, des moyens de surface de support dans l'électrolyte pour supporter la matière métallique ou d'alliage métallique en dissolution et pour recueillir les particules non dissoutes ainsi que
 5 pour comprendre l'électrode de travail conjointement à la matière métallique ou d'alliage métallique, et des moyens de formation de champ magnétique associés aux moyens de surface de support précités pour faire adhérer magnétiquement les particules non dissoutes aux moyens
 10 de surface de support susdits, de manière à récupérer le maximum de ces particules équiaxiales.

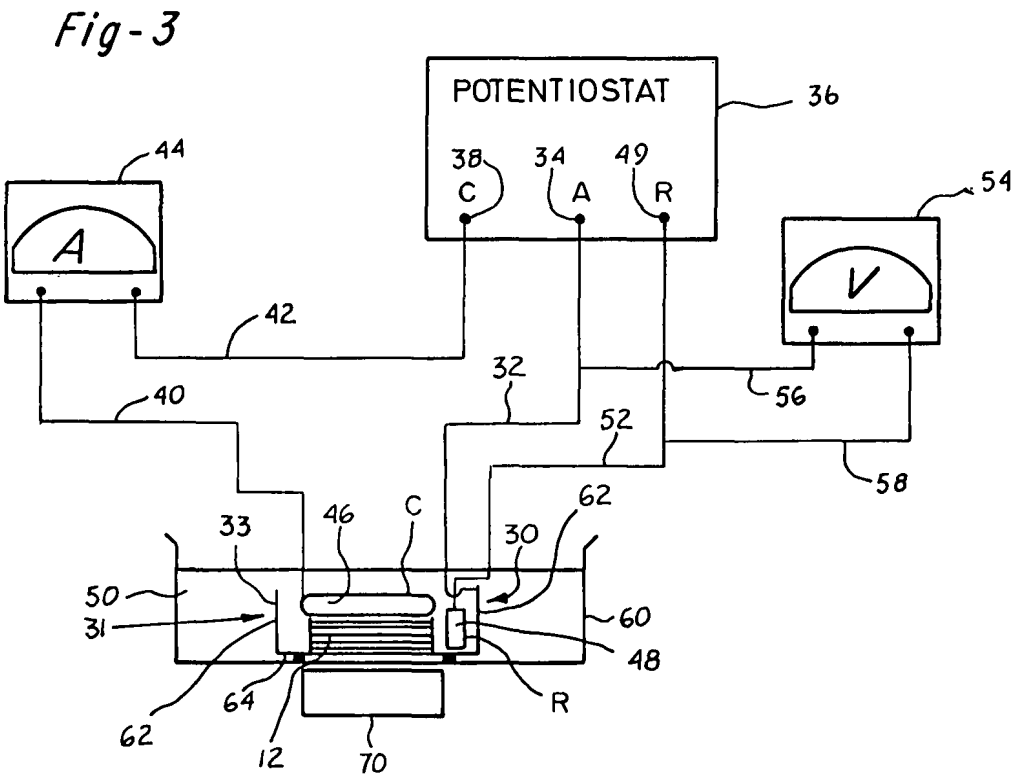
15 15. Appareil suivant la revendication 14, caractérisé en ce que les moyens de formation de champ magnétique sont localisés à l'extérieur du réservoir.

16. Procédé de production de particules de fer ou d'alliage de fer, aciculaires ou équiaxiales, particules ainsi obtenues et appareil utilisé à cet effet, tels que décrits ci-dessus et/ou conformes aux dessins annexés.

Bruxelles, le 16 mars 1984

P.Pon de OLIN CORPORATION

P.Pon du Bureau GEVERS, société anonyme.



C = ELECTRODE D'OPPOSITION
 A = ELECTRODE DE TRAVAIL
 R = ELECTRODE DE REFERENCE

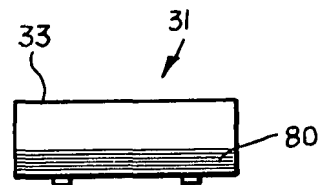


Fig-4

BRUXELLES, le 16 mars 1984

P. Pon. de OLIN CORPORATION

P. Pon. du Bureau GEYER

... dit ...

OLIN CORPORATION

Fig-1

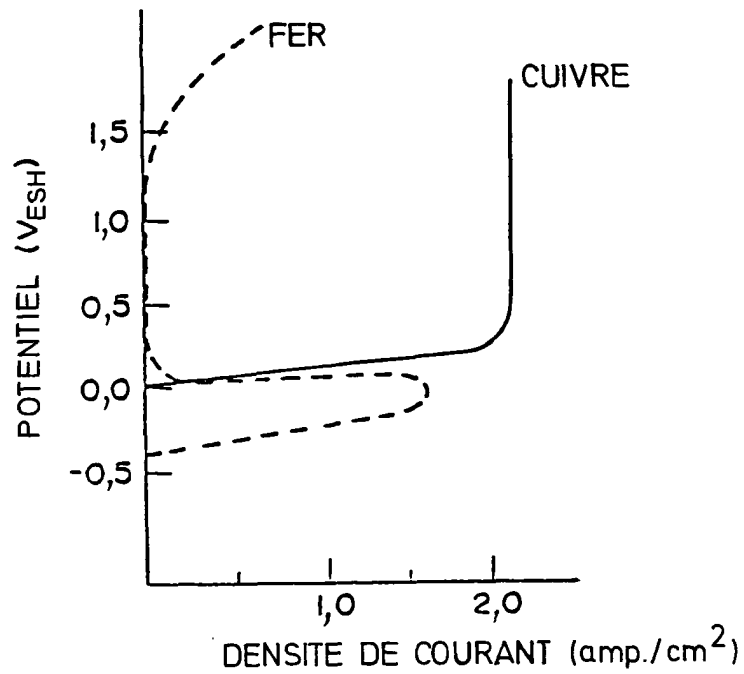
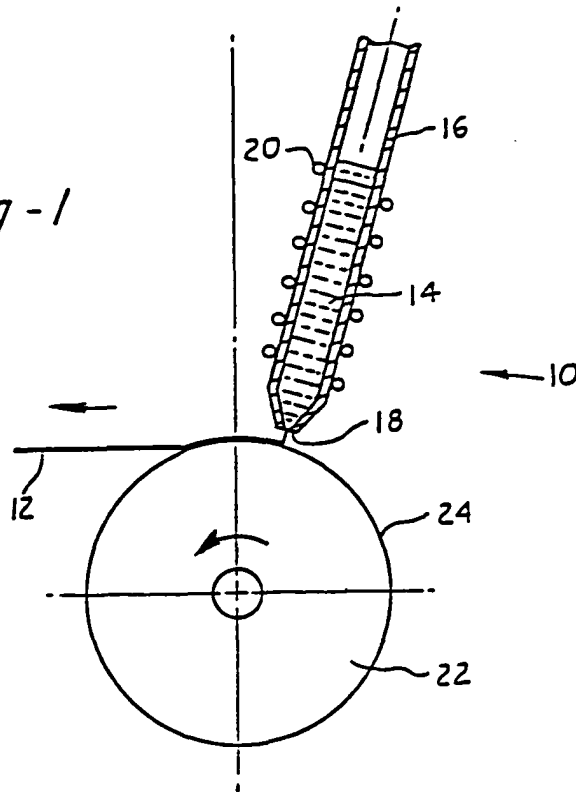


Fig-2

BRUXELLES, le 16 mars 1984

P. Pon. de OLIN CORPORATION

P. Pon. du Bureau GEVERs