



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 006 056
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 79400333.5

(51) Int. Cl.²: **C 22 C 1/04**
B 22 F 9/00, B 22 F 3/20

(22) Date de dépôt: 28.05.79

(30) Priorité: 02.06.78 FR 7816555

(43) Date de publication de la demande:
12.12.79 Bulletin 79/25

(84) Etats Contractants Désignés:
DE GB SE

(71) Demandeur: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Etablissement de Caractère Scientifique Technique et
Industriel
31/33, rue de la Fédération
F-75015 Paris(FR)

(72) Inventeur: Devillard, Jacques
"La Bastide" Chemin de Rozat
F-38330 Saint Ismier(FR)

(74) Mandataire: Mongredien, André et al,
c/o Brevatome 25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris(FR)

(54) Procédé de préparation, par métallurgie des poudres, de pièces en molybdène ou en alliage de molybdène.

(57) L'invention a pour objet un procédé de préparation par métallurgie des poudres de pièces en molybdène ou en alliage de molybdène.

Ce procédé consiste:

- a) à préparer une poudre de molybdène ou d'alliage de molybdène d'une granulométrie supérieure à 100 μ et ayant une teneur en O₂ au plus égale à 100 ppm,
 - b) à introduire sous vide ou sous atmosphère inerte ladite poudre dans une gaine en matériau présentant à une température inférieure à 1250°C, une ductilité au moins égale à celle du molybdène ou de l'alliage de molybdène, ledit matériau n'étant pas susceptible de réagir avec le molybdène ou l'alliage de molybdène à ladite température, à tasser sous vide ou sous atmosphère inerte ladite poudre dans ladite gaine et à obturer sous vide ou sous atmosphère inerte ladite gaine,
 - c) à soumettre l'ensemble gainé ainsi obtenu à une opération de filage ou de laminage à une température inférieure à 1250°C, et
 - d) à éliminer ensuite ladite gaine pour obtenir une pièce en molybdène ou en alliage de molybdène.
- Application à la réalisation de tubes de molybdène.

EP 0 006 056 A1

La présente invention a pour objet un procédé de préparation par métallurgie des poudres de pièces en molybdène ou en alliage de molybdène, ce procédé étant particulièrement adapté à la réalisation de pièces ayant la forme de barres ou de tubes de longueur importante.

Jusqu'à présent, des barres ou des tubes en molybdène ou en alliage de molybdène ont été réalisés soit par coulée directe du métal ou de l'alliage dans un moule de forme appropriée, soit par filage d'une ébauche frittée.

Les procédés de coulée présentent l'inconvénient de conduire à des pièces ne présentant pas des caractéristiques mécaniques satisfaisantes. En effet, par coulée directe, on obtient, lors de la solidification, des cristaux de grandes dimensions et une accumulation des impuretés du métal ou de l'alliage, en particulier des oxydes, aux joints de grains, ce qui conduit à des pièces fragiles présentant une ductilité faible à froid.

En revanche, les procédés consistant à filer une ébauche frittée permettent, d'une part, de contrôler la grosseur des grains et, d'autre part, d'abaisser la teneur en oxygène de la poudre puisqu'on peut réaliser dans ce but le frittage de l'ébauche sous atmosphère d'hydrogène. Cependant, ces procédés présentent l'inconvénient de nécessiter des étapes complexes, telles qu'un frittage à haute température et un usinage pour obtenir une ébauche frittée apte à être transformée par filage en tube ou en barre. Par ailleurs, ces procédés posent des problèmes technologiques considérables pour la réalisation de tubes ou de barres de grande longueur.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de préparation de pièces en molybdène ou en alliage de molybdène qui pallie les inconvénients précités.

Le procédé, selon l'invention, se caractérise en ce qu'il consiste :

- a) à préparer une poudre de molybdène ou d'alliage de molybdène d'une granulométrie supérieure à 100μ et ayant une teneur en O_2 au plus égale à 100 ppm;

- b) à introduire sous vide ou sous atmosphère inerte ladite poudre dans une gaine en matériau présentant à une température inférieure à 1250°C, une ductilité au moins égale à celle du molybdène ou de l'alliage de molybdène, ledit matériau n'étant pas susceptible de réagir avec le molybdène ou l'alliage de molybdène à ladite température, à tasser sous vide ou sous atmosphère inerte ladite poudre dans ladite gaine et à obturer sous vide ou sous atmosphère inerte ladite gaine,
- 10 c) à soumettre l'ensemble gainé ainsi obtenu à une opération de filage ou de laminage, à une température inférieure à 1250°C, et
- d) à éliminer ensuite ladite gaine pour obtenir une pièce en molybdène ou en alliage de molybdène.

15 Selon un mode préférentiel de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on soumet ledit ensemble gainé à un filage, sous une pression d'au moins 75 kg/mm² et à une température comprise entre 1000 et 1250°C.

Le procédé tel que caractérisé ci-dessus a notamment l'avantage de permettre d'obtenir directement, par filage, à partir d'une poudre présentant des caractéristiques appropriées, des barres ou des tubes de grande longueur, tels que des tubes de 10 à 20 mètres de long, de 12mm de diamètre extérieur et de 1mm d'épaisseur, présentant de plus des propriétés mécaniques satisfaisantes, notamment en ce qui concerne leur ductilité.

Par ailleurs, l'utilisation lors de l'opération de filage ou de laminage d'une gaine d'épaisseur appropriée, permet, d'une part, de limiter à des valeurs acceptables la température et la pression nécessaires pour réaliser cette opération, et, d'autre part, de maintenir à la valeur souhaitée la teneur en oxygène du molybdène ou de l'alliage de molybdène soumis au filage ou au laminage. De plus, en réalisant dans les conditions précitées le filage ou le laminage de la poudre, on évite tout phénomène de recristallisation in situ du molybdène dont l'effet serait néfaste sur les propriétés mécaniques de la pièce obtenue.

Dans la première étape du procédé de l'invention, on prépare une poudre de molybdène ou d'alliage de molybdène ayant une granulométrie supérieure à 100μ et présentant une

teneur en oxygène au plus égale à 100 ppm.

Avantageusement, on réalise cette opération par pulvérisation sous vide en soumettant à l'impact d'un faisceau d'électrons la surface d'extrémité d'un lingot cylindrique en molybdène ou en alliage de molybdène ayant une teneur en oxygène au plus égale à 100 ppm, entraîné en rotation autour de son axe, et en recueillant ensuite les particules sphériques obtenues par solidification des gouttelettes liquides éjectées dudit lingot sous l'action de la force centrifuge.

Ce mode de préparation de la poudre de molybdène se révèle particulièrement avantageux car il permet d'éviter tout risque d'oxydation de la poudre au cours de son élaboration et d'obtenir ainsi une poudre d'une granulométrie comprise entre 100 et 1000 μ présentant globalement la même teneur en oxygène que le lingot électrode de départ ou même une teneur plus faible, notamment pour les granulométries supérieures à 500 μ . De ce fait, on peut contrôler facilement la teneur en oxygène de la poudre obtenue.

Par ailleurs, étant donné que dans ce mode de préparation, la teneur en oxygène de la poudre obtenue varie en fonction de sa granulométrie, on peut choisir la fraction de poudre qui correspond à la teneur la plus faible possible en oxygène, c'est-à-dire la fraction présentant une granulométrie comprise entre 300 et 1000 μ .

On précise que dans ce mode de préparation, on utilise un lingot électrode obtenu par frittage d'une poudre de molybdène ou d'alliage de molybdène, sous atmosphère d'hydrogène, ce qui permet de limiter la teneur en oxygène du lingot à la valeur la plus faible possible, par exemple, à 20 ppm.

Dans la seconde étape du procédé de l'invention, on introduit la poudre ainsi préparée dans une gaine, puis on tasse la poudre dans la gaine par exemple, par vibrations et on obture la gaine, en réalisant toutes ces opérations sous vide ou sous atmosphère inerte pour éviter toute contamination de la poudre.

Selon l'invention, le matériau de la gaine doit posséder certaines caractéristiques en vue de l'opération de filage ou de laminage ultérieure.

Tout d'abord, il doit présenter, à une température

BAD ORIGINAL

inférieure à 1250°C, c'est-à-dire à la température mise en oeuvre pour le filage ou le laminage, une ductilité au moins égale à celle du molybdène ou de l'alliage de molybdène afin que la gaine soit suffisamment plastique à cette température.

5 Par ailleurs, il est choisi de façon telle qu'il ne réagisse pas avec le molybdène ou l'alliage de molybdène à la température de filage ou de laminage de façon à éviter toute contamination du produit obtenu et en particulier tout phénomène de diffusion du matériau de la gaine dans le molyb-
10 dène ou l'alliage de molybdène.

Enfin, il est de préférence d'une nature telle que la gaine puisse être éliminée facilement, par exemple par voie chimique, après l'opération de filage.

A titre d'exemple de matériaux susceptibles d'être
15 utilisés, on peut citer le fer pur et l'acier doux ayant une teneur très faible en carbone pour éviter la diffusion du fer dans le molybdène. En effet, ces matériaux présentent une ductilité suffisante et ont de plus l'avantage de pouvoir être éliminés facilement par attaque chimique dans une solution
20 diluée d'acide nitrique ou d'acide sulfurique.

Selon l'invention, l'épaisseur de la gaine est choisie de façon telle que, compte tenu du taux de réduction que l'on veut obtenir lors du filage ou du laminage, on puisse réaliser cette opération à une température inférieure à
25 1250°C.

De préférence, dans le cas du filage, on choisit également l'épaisseur de la gaine de façon à pouvoir réaliser le filage à une pression inférieure à 120 kg/mm².

En effet, pour un taux de réduction donné, la résistance au filage de l'ensemble gainé augmente lorsque l'épais-
30 seur de la gaine diminue, ce qui conduit à adopter une pression et/ou une température de filage supérieures.

Aussi, il va de soi que pour limiter la température et/ou la pression de filage, on augmente l'épaisseur de la
35 gaine.

A titre d'exemple, on donne ci-après les conditions de température, de pression et d'épaisseur de gaine qui peuvent être utilisées pour obtenir un taux de réduction de 14,3, lors du filage d'un ensemble gainé ayant une section de
40 60 mm et comportant une gaine en acier doux.

Pour une épaisseur de la gaine de 10mm, le filage peut être réalisé à 1150°C, sous une pression de 75 kg/mm².

Pour une épaisseur de la gaine de 5mm, le filage peut être réalisé à 1200°C, sous une pression de 100 kg/mm².

5 Pour une épaisseur de la gaine de 2mm, le filage peut être réalisé à une température de 1250°C, sous une pression de 100 kg/mm².

On voit ainsi que pour l'opération de filage, les paramètres de température, de pression et d'épaisseur de la gaine peuvent être choisis de façon appropriée compte tenu de la section de l'ensemble gainé et du rapport de réduction que l'on veut obtenir.

De préférence, on limite lors de l'opération de filage la pression à une valeur de 120 kg/mm², car cette valeur correspond généralement à la résistance maximale des outillages classiques utilisés pour le filage. Par ailleurs, on limite la température à une valeur de 1250°C, car à 1250°C on risque d'obtenir un décollement de la gaine qui s'allonge plus vite que le molybdène, ce qui ne permet pas de réaliser de façon satisfaisante l'opération de filage.

Avantageusement, l'épaisseur de la gaine est comprise entre 1 et 10mm.

Par ailleurs, la gaine présente une forme adaptée à celle de la pièce que l'on veut obtenir. Ainsi, pour l'obtention de barres pleines, on utilise des gaines ayant la forme de tubes qui sont obturés à leur extrémité après avoir été remplis de poudre de molybdène ou d'alliage de molybdène. Dans le cas où l'on désire obtenir des pièces en molybdène ayant la forme de tubes à parois minces, la gaine comprend deux parois concentriques.

Dans la troisième étape du procédé de l'invention, on file ou on lamine l'ensemble gainé contenant la poudre de molybdène ou d'alliage de molybdène, en utilisant tout dispositif classique de filage ou de laminage.

Avantageusement, dans le cas du filage, on réalise cette opération sous une pression comprise entre 75 et 120 kg/mm², et à une température comprise entre 1000 et 1250°C.

Après filage ou laminage, on élimine la gaine de façon à obtenir une pièce en molybdène ou en alliage de molybdène. ~~En~~ préférence, on réalise cette élimination par voie chimique, par exemple, par attaque au moyen d'une solution diluée d'acide nitrique lorsque la gaine est en fer ou en acier doux ou pour éviter toute attaque du molybdène au moyen d'une solution diluée d'acide sulfurique.

Dans certains cas, on soumet ensuite la pièce en molybdène ou en alliage de molybdène à un traitement complémentaire de recuit réalisé, par exemple, en maintenant la pièce à une température de 1500°C pendant une durée d'environ 3 minutes, après l'avoir porté très rapidement à la température de 1500°C, par exemple en la chauffant pendant une minute.

Ce traitement de recuit permet en particulier d'améliorer la ductilité des pièces obtenues lorsque la teneur en oxygène de la poudre de départ est inférieure à 50 ppm, ce qui correspond sensiblement à une poudre de granulométrie supérieure à 300 μ lorsque cette dernière est préparée par pulvérisation sous vide au moyen d'un faisceau d'électrons à partir d'un lingot contenant 20ppm d'oxygène.

En revanche, lorsque la poudre de départ contient plus de 50 ppm d'oxygène, ce qui correspond à une granulométrie comprise entre 100 et 300 μ pour une poudre préparée de la même façon, ce traitement de recuit n'est pas souhaitable car il diminue au contraire les caractéristiques mécaniques de la pièce obtenue.

Selon l'invention, on peut aussi soumettre la pièce obtenue, après dégainage, à un traitement mécanique à froid, par exemple à un cintrage. Cependant, dans certains cas, on réalise, de préférence, ce traitement mécanique à froid sur l'ensemble gainé obtenu après filage ou laminage, ce qui permet d'éviter, lors de la déformation, le phénomène de défibrage bien connu pour le molybdène, grâce à la pression hydrostatique exercée par la gaine sur le molybdène.

Après traitement mécanique à froid, on élimine la gaine.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple suivant donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

On prépare de la poudre de molybdène par pulvérisation sous vide à partir d'un lingot de molybdène fritté sous hydrogène et ayant une teneur en oxygène d'environ 20ppm. On soumet la surface d'extrémité du lingot entraîné en rotation autour de son axe à une vitesse de 4000 t/min à l'impact d'un faisceau d'électrons, et on récupère après solidification des gouttelettes liquides éjectées du lingot sous l'action de la force centrifuge, des particules sphériques de molybdène ayant une granulométrie comprise entre 100 et 1000 μ .

On introduit sous vide la poudre obtenue dans un container en acier à bas carbone ayant une épaisseur de 5mm et une section de 60mm, puis on tasse la poudre par vibration et on obture le container. On porte ensuite le container contenant la poudre de molybdène à une température de 1200°C pendant 3 ou 4 heures de façon à obtenir une température homogène, puis on le soumet à un filage, sous une pression de 100 kg/mm², avec un rapport de réduction de 14.

Après le filage, on élimine la gaine par dissolution dans une solution diluée d'acide nitrique ou sulfurique.

Les caractéristiques mécaniques de la pièce obtenue sont les suivantes :

- la limite élastique à 0,2% est de 61 hectobars,
- la charge de rupture est de 77 hectobars,
- l'allongement à la rupture est de 32%,
- le coefficient de striction est de 62%.

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation de pièces en molybdène ou en alliage de molybdène, caractérisé en ce qu'il consiste :

a) à préparer une poudre de molybdène ou d'alliage de molybdène d'une granulométrie supérieure à 100 μ et ayant une teneur en O₂ au plus égale à 100 ppm,

b) à introduire sous vide ou sous atmosphère inerte ladite poudre dans une gaine en matériau présentant à une température inférieure à 1250°C, une ductilité au moins égale à celle du molybdène ou de l'alliage de molybdène, ledit matériau n'étant pas susceptible de réagir avec le molybdène ou l'alliage de molybdène à ladite température, à tasser sous vide ou sous atmosphère inerte ladite poudre dans ladite gaine et à obturer sous vide ou sous atmosphère inerte ladite gaine,

c) à soumettre l'ensemble gainé ainsi obtenu à une opération de filage ou de laminage à une température inférieure à 1250°C, et

d) à éliminer ensuite ladite gaine pour obtenir une pièce en molybdène ou en alliage de molybdène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet ledit ensemble gainé à un filage, sous une pression d'au moins 75 kg/mm² et à une température comprise entre 1000 et 1250°C.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on prépare ladite poudre de molybdène ou d'alliage de molybdène par pulvérisations sous vide en soumettant à l'impact d'un faisceau d'électrons la surface d'extrémité d'un lingot cylindrique en molybdène ou en alliage de molybdène, ayant une teneur en oxygène au plus égale à 100 ppm, entraîné en rotation autour de son axe, et en recueillant ensuite les particules sphériques obtenues par solidification des gouttelettes liquides éjectées dudit lingot sous l'action de la force centrifuge.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite poudre de molybdène ou d'alliage de molybdène a une granulométrie comprise entre 100 et 1000 μ .

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite poudre de molybdène ou d'alliage de molybdène a une teneur en oxygène inférieure à 50 ppm.

5 6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite poudre de molybdène ou d'alliage de molybdène a une teneur en oxygène inférieure à 50 ppm et une granulométrie comprise entre 300 et 1000 μ .

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite gaine est en fer ou en acier doux.

10 8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite gaine est choisie de façon telle qu'on réalise le filage à une pression inférieure à 120 kg/mm².

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite gaine est
15 comprise entre 1 et 10mm.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on élimine ladite gaine par voie chimique.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on soumet la pièce obtenue après
20 élimination de ladite gaine à un traitement mécanique à froid.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'après avoir filé ou laminé l'ensemble gainé, on soumet ledit ensemble gainé à un traitement mécanique à froid avant d'éliminer ladite gaine.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce qu'après avoir éliminé ladite gaine, on soumet la pièce obtenue à un traitement de recuit.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le traitement de recuit est effectué à une température
30 de 1500°C pendant une durée d'environ 3 minutes.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0006056

Numéro de la demande

EP 79 40 0333

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ²)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<u>US - A - 3 784 656</u> (A.R. KAUFMANN) * Revendications 1,6,12 *	3	C 22 C 1/04 B 22 F 9/00 B 22 F 3/20
A	<u>US - A - 2 883 284</u> (D.D. LAWTHERS) * Colonne 2, lignes 32-39 *	1	
A	<u>FR - A - 1 420 799</u> (SUPER-TEMP CORP.) * Résumé 1; page 8, exemples 1,4 *	1,9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ²)
A	<u>GB - A - 1 091 807</u> (PHILIPS) * Revendications 1,3 *	1,11	C 22 C 1/04 B 22 F 9/00 B 22 F 3/20 B 22 F 3/18 B 22 F 3/12
A	<u>US - A - 3 892 030</u> (V. DE PIERRE et al.)	1,11	
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
b Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 31-08-1979	Examineur SCHRUEERS