



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑯ Numéro de dépôt: 80401633.5

⑮ Int. Cl.³: B 22 F 1/00, B 22 F 3/12,
B 22 F 3/10

⑯ Date de dépôt: 14.11.80

⑯ Priorité: 14.11.79 FR 7928066

⑰ Demandeur: CREUSOT-LOIRE, 42 rue d'Anjou,
F-75008 Paris (FR)

⑯ Date de publication de la demande: 27.05.81
Bulletin 81/21

⑰ Inventeur: Bonnor, Yannick, 6.8, bd Jérôme Trésaguet,
F-58000 Nevers (FR)
Inventeur: Raisson, Gérard, 2, rue des Ratoires,
F-58000 Nevers (FR)
Inventeur: Honnorat, Yves, 53, Domaine de Montvoisin,
Gometz La Ville F-91400 Orsay (FR)

⑯ Etats contractants désignés: DE GB IT SE

⑰ Mandataire: Leroy, Pierre et al, CREUSOT-LOIRE 15 rue
Pasquier, F-75383 Paris Cedex 08 (FR)

⑯ Procédé de fabrication de pièces de forme à partir de poudres constituées de particules métalliques sphéroïdales.

⑯ L'invention concerne la fabrication de pièces de forme non fragiles à partir de poudres constituées de particules métalliques sphéroïdales.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication de pièces de forme à partir de poudres constituées de particules métalliques sphéroïdales mélangées avec 0,2 % à 2 % de lubrifiant, caractérisé par la combinaison des opérations successives suivantes considérées dans cet ordre:

⑯ (a) Mélange de la poudre constituée de particules métalliques sphéroïdales avec une quantité de gomme cellulosique soluble dans l'eau comprise entre 0,2 % et 2 %, et avec une quantité d'eau également comprise entre 0,2 % et 2 %;

⑯ (b) Une compaction à froid;

⑯ (c) Un étuvage éventuel;

⑯ (d) Un frittage en deux temps, sous atmosphère neutre ou réductive vis-à-vis de la poudre compactée, le premier temps s'effectuant entre 300° et 500° C et le deuxième temps s'effectuant à une température notamment plus élevée et variable avec la nature de la poudre.

A1

389

029

EP

"Procédé de fabrication de pièces de forme à partir de poudres constituées de particules métalliques sphéroïdales"

L'invention concerne la fabrication de pièces de forme non fragiles à partir de poudres constituées de particules métalliques sphéroïdales.

Cette invention rend possible l'utilisation de ces poudres dans 5 les applications où les techniques connues de compaction mécanique délivraient des ébauches trop fragiles pour être manipulées dans des conditions de production industrielles.

En général, pour assurer la tenue mécanique et la résistance à l'effrittement d'un comprimé, on utilise une poudre avec une forme de 10 grain irrégulière, caractérisée par une surface spécifique rapportée à la granulométrie importante. L'enchevêtrement mécanique des grains à la compaction assure une tenue mécanique suffisante pour toutes les manipulations nécessaires du comprimé. Les poudres à forme irrégulière sont obtenues généralement par le procédé d'atomisation à l'eau. Ce procédé consiste 15 à pulvériser un jet de métal liquide par un ou plusieurs jets d'eau sous pression. La poudre est projetée dans un bain d'eau où elle finit de refroidir. Après décantation, la poudre est séchée et subit une première désoxydation ou réduction. La poudre obtenue a une granulométrie en 20 jeune partie inférieure à 160 microns. Les grains ont une forme dépendant de la nuance et des conditions d'atomisation, en général assez tourmentée. En contrepartie, cette poudre devant subir une étape de réduction, sa composition en éléments d'alliage doit être limitée à ceux dont les oxydes sont facilement réductibles. Par exemple pour les aciers peu alliés, la 25 nuance typique AISI 4600 contient 2 % de nickel et 0,8 % de molybdène. Les nuances au chrome-manganèse, moins coûteuses, ne peuvent être réalisées qu'au prix d'un traitement onéreux de réduction par le carbone à 1200°C suivie d'un broyage de la poudre frittée.

Le procédé d'atomisation par gaz neutre permet de s'affranchir totalement de ce problème de composition. Ce procédé consiste à pulvériser un jet de métal liquide par plusieurs jets de gaz sous pression. La solidification des gouttelettes et le refroidissement de la poudre s'effectuent en enceinte confinée ; le gaz de pulvérisation qui remplit l'enceinte est neutre vis-à-vis du métal atomisé. Il peut s'agir suivant la nuance, soit d'argon, soit d'azote. Le dispositif et l'enceinte d'atomisation 35 peuvent être avantageusement conçus suivant les principes des brevets fran-

çais 73-43159 du 4 Décembre 1973 ou n° 73-45788 du 20 Décembre 1973. La poudre obtenue a une granulométrie comprise entre quelques microns et 500 microns, avec une forme des grains sphéroïdale. La teneur en oxygène variable selon la nuance est typiquement de l'ordre de 100 à 200 ppm, et 5 la surface spécifique rapportée à la granulométrie est proche de la valeur minimum d'une poudre quasi-sphérique.

Pour ces poudres sphéroïdales, la tenue mécanique des comprimés dépend de la surface de contact interparticules produite à la compaction. En pratique, on constate que pour une dureté Vickers sous 500 g supérieure à 100, la tenue mécanique et la résistance à l'effrittement des comprimés deviennent insuffisantes pour permettre une manipulation normale de ces comprimés, ce qui limite sévèrement les applications potentielles de ces poudres pour la réalisation d'ébauches par compaction à froid.

La présente invention permet à la fois de lever cette limitation sévère et d'assurer, à partir de poudre constituée de particules métalliques sphéroïdales, la réalisation de pièces de forme non fragiles présentant une dureté Vickers sous 500 g supérieure à 500.

Le principe utilisé est l'incorporation à la poudre métallique, par mélange à sec, d'un liant organique sous forme de poudre du type méthylcellulose ou plus généralement de gommes cellulosiques qui sont des polymères solubles dans l'eau. L'incorporation progressive dans le mélange d'une quantité d'eau égale à celle de méthylcellulose, c'est-à-dire de 0,2 à 2 % en poids, permet l'hydrolyse de la méthylcellulose et évite les phénomènes de démixtion des différents constituants du mélange, tels que poudre de graphite, poudre de lubrifiant solide, etc Le mélange est alors prêt à l'emploi et assure aux comprimés une tenue mécanique et une résistance à l'effrittement suffisante pour une manipulation normale avec des pressions de compactage de 25 à 75 daN/mm². Ces propriétés peuvent être augmentées, si nécessaire, par un traitement d'étuvage à 30 120°C. L'élimination de ce liant organique est assurée au cours du frittage par un traitement thermique sous atmosphère neutre ou réductrice comportant un palier entre 300 et 500°C, le frittage proprement dit s'effectuant sous la même atmosphère dans les conditions de temps et de température nécessitées par l'application et la nuance. Les dosages sur produit fritté indiquent une augmentation de la teneur en carbone inférieure à 0,2 fois la teneur du mélange initial en méthylcellulose et aucune variation de la teneur en oxygène par rapport à la poudre atomisée par gaz.

Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de fabri-

cation de pièces de forme à partir de poudres constituées de particules métalliques sphéroïdales mélangées avec 0,2 % à 2 % de lubrifiant, caractérisé par la combinaison des opérations successives suivantes considérées dans cet ordre :

- 5 (a) Mélange de la poudre constituée de particules métalliques sphéroïdales avec une quantité de gomme cellulosique soluble dans l'eau comprise entre 0,2 % et 2 %, et avec une quantité d'eau également comprise entre 0,2 % et 2 % ;
- (b) Une compaction à froid ;
- 10 (c) Un étuvage éventuel ;
- (d) Un frittage en deux temps, sous atmosphère neutre ou réductrice vis-à-vis de la poudre compactée, le premier temps s'effectuant entre 300° et 500°C et le deuxième temps s'effectuant à une température notablement plus élevée et variable avec la nature de la poudre.

15 Selon l'invention, le mode de compaction à froid peut être avantageusement choisi dans le groupe de modes constitué par : la compaction unidirectionnelle en matrice, la compaction isostatique, le compactage par laminage, l'extrusion.

20 Selon l'invention, la poudre constituée de particules métalliques sphéroïdales utilisée peut avantageusement être obtenue par atomisation de métal liquide au moyen de jets gazeux.

Selon l'invention, la gomme cellulosique utilisée peut avantageusement être de la méthylcellulose.

25 Afin de bien faire comprendre l'invention, on va décrire ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, quatre modes de réalisation du procédé selon l'invention.

Exemple 1 : Réalisation, à partir d'une nuance d'acier peu allié, d'éprouvettes pour la détermination de la tenue mécanique "à vert", à l'état brut de compaction unidirectionnelle à froid, sans la phase finale de frittage, afin de démontrer seulement l'amélioration, due à l'invention, de la résistance "à vert" des ébauches compactées à froid en vue du frittage.

- (a) Technique connue. A partir d'une poudre atomisée par gaz, on a préparé le mélange suivant :
 - 35 - 500 grammes de poudre atomisée par gaz, nuance d'acier 5 CD4 (C : au plus égal à 0.05 %, Cr : 1 %, Mo : 0.25 %, Mn : 0.8 %), granulométrie < 500 microns, dureté Vickers sous 500 g HV.0,5 = 206 \pm 20,
 - 1,5 gramme de poudre de graphite,

- 7,5 grammes de poudre de lubrifiant solide du type stéarate

Des éprouvettes parallélépipédiques de 33 x 12 x 6 mm ont été compactées à partir de ce mélange sous 75 daN/mm². La résistance à la rupture en flexion de ces éprouvettes, déterminée selon la norme AFNOR 5 A 95-206, est de 0,100 daN/mm². Cette valeur s'avère à peine suffisante pour la manipulation des comprimés. De plus, la résistance à l'effrittement des arêtes et des surfaces des comprimés est faible.

(b) Technique selon l'invention

Par comparaison, on a préparé un mélange à partir des constituants suivants :

- 500 grammes de poudre atomisée par gaz, nuance d'acier 5 CD4, granulométrie < 500 microns, dureté Vickers HV 0.5 = 206 ⁺ 20,
- 0,5 gramme de poudre de graphite,
- 2,5 grammes de poudre de lubrifiant solide du type stéarate,
- 5 grammes de poudre de méthylcellulose.

On a incorporé 5 cm³ d'eau pour former un mélange humide homogène qui est conservé dans un récipient fermé.

Les éprouvettes compactées sous 75 daN/mm² présentent une résistance à la rupture en flexion de 0,200 daN/mm². Après un étuvage à 120°C, 20 la résistance à la rupture en flexion passe à 0,400 daN/mm². Ces valeurs autorisent une manipulation des comprimés sans précautions particulières. De plus, l'utilisation de la méthylcellulose hydrolysée comme liant de compaction apporte une amélioration spectaculaire de la résistance à l'effrittement des arêtes et des surfaces des comprimés.

25 Exemple 2 : Réalisation selon l'invention, à partir d'une nuance d'acier peu allié, d'ébauches de frittage-forgeage de pignon baladeur en acier de nuance 35 CD 4 par compaction unidirectionnelle à froid.

A partir d'une poudre atomisée par gaz de nuance 5 CD4, granulométrie < 500 microns, comportant les additifs suivants en poids :

- 0,1 % de poudre de graphite,
- 0,5 % de poudre de lubrifiant solide du type stéarate,
- 1 % de poudre de méthylcellulose,

on a préparé un mélange humide dans un mélangeur industriel de capacité 200 kg par incorporation de 1 % d'eau.

35 La compaction de forme annulaire a été réalisée sous 40 daN/mm² avec une presse mécanique industrielle. La densité obtenue est de 6,4 g/cm³. Le remplissage de la poudre et l'éjection de l'ébauche ont été réalisés automatiquement au rythme de 400 pièces/heure.

Ces ébauches ont pu être mises en forme par la technique du frittage-forgeage, un cycle thermique de réchauffage sous atmosphère protectrice comportant un palier entre 300 et 500°C avant le frittage proprement dit à 1150°C. Les ébauches frittées ont été densifiées par forgeage en matrice fermée suivant la technique dite du frittage-forgeage, bien connue des spécialistes. Les pièces obtenues ont la pleine densité. La teneur résiduelle en carbone après forgeage est conforme à la nuance 35 CD4, ainsi que la réponse au traitement de durcissement superficiel par carbonitruration.

10 Exemple 3 : Réalisation selon l'invention de pièces de forme en alliage dur par compaction unidirectionnelle à froid.

On a préparé un mélange à partir des constituants suivants :

- 500 grammes de poudre atomisée par gaz, nuance Stellite 6, dureté Vickers HV 0.5 = 490 \pm 20,
- 15 - 2,5 grammes de poudre de lubrifiant solide*du type stéarate,
- 5 grammes de poudre de méthylcellulose.

On a incorporé 5 cm³ d'eau pour former un mélange humide homogène qui est conservé dans un récipient fermé.

Des échantillons sous forme de plaquettes de 33x 12 x 4 mm et 20 de bagues de diamètre extérieur 20 mm, de diamètre intérieur 12 mm, de hauteur 12 mm, ont été compactés sous des pressions variant de 25 daN/mm² à 75 daN/mm². Bien que la densité relative de ces échantillons soit peu différente de la densité relative de la poudre tassée, leur manipulation peut être effectuée sans précautions particulières.

25 Par comparaison, les comprimés réalisés à partir de mélanges sans méthylcellulose hydrolysée sont très friables et ne peuvent être manipulés, même après une compression sous 150 daN/mm². Une densification pratiquement complète de ces comprimés a pu être obtenue par un traitement thermique sous vide comportant un palier entre 300 et 500°C et un 30 frittage à température élevée dépendant de la structure à obtenir, cette température pouvant se situer dans certains cas entre 1250°C et 1350°C, par exemple.

Exemple 4 : Réalisation selon l'invention de pièces de forme en alliage dur par compaction isostatique à froid.

35 A partir du même mélange que celui indiqué dans l'exemple 3, on a réalisé des ébauches sphériques par compaction isostatique à froid. La poudre est placée dans des moules de forme en latex et les moules placés dans une enceinte où est appliquée une pression hydraulique de 2000 à



3500 bars. On a obtenu ainsi des billes de 8 à 30 mm de diamètre qui ont été frittées dans les conditions indiquées dans l'exemple 3.

Exemple 5 : Réalisation selon l'invention de bandes poreuses en acier inoxydable par compactage-laminage.

5 A partir d'une poudre atomisée par gaz, nuance d'acier 316 L, granulométrie 100 à 250 microns, comportant 1 % en poids de méthylcellulose, on a incorporé 1 % d'eau par passage dans un mélangeur continu. Le mélange humide est alimenté en continu dans l'entre-cylindre d'un laminoir duo muni de cylindres de 370 mm de diamètre et de 300 mm de largeur de table
10 avec leurs axes de rotation respectifs disposés dans un même plan horizontal. Une bande cohérente de largeur 300 mm, épaisseur 1 mm, densité 6,50 g/cm³, a été produite à 0,5 m/minute. Après compaction par laminage, la bande passe à la même vitesse dans un four à passage sous atmosphère d'ammoniac craqué comportant une zone à 300-500°C où s'élimine le liant organique et
15 une zone à 1150°C où s'effectue le frittage proprement dit. Cette bande conserve une porosité de 25 % en volume et peut être utilisée, par exemple, comme milieu filtrant.

Il est bien entendu que l'on peut, sans sortir du cadre de l'invention, imaginer des variantes et perfectionnements de détails, de même
20 qu'envisager l'emploi de moyens équivalents.

REVENDICATIONS

- 1.- Procédé de fabrication de pièces de forme à partir d'une poudre constituée de particules métalliques sphéroïdales mélangée avec 0,2 % à 2 % de lubrifiant de type stéarate, et 0,2 % à 2 % de liant organique de type gomme cellulosique,
5 caractérisé par la combinaison des opérations successives suivantes consi-
dérées dans cet ordre :
- (a) Mélange de ladite poudre avec une quantité d'eau comprise entre 0,2 % et 2 % ;
10 (b) Une compaction à froid ;
(c) Un étuvage éventuel ;
(d) Un frittage en deux temps, sous atmosphère neutre ou réductrice vis-à-
vis de la poudre compactée, le premier temps s'effectuant entre 300° et 500°
C et le deuxième temps s'effectuant à une température notablement plus éle-
15 vée et variable avec la nature de la poudre.
- 2.- Procédé de fabrication de pièces de forme selon la revendica-
tion 1, caractérisé en ce que le mode de compaction à froid est choisi dans
le groupe de modes constitué par : la compaction unidirectionnelle en matri-
ce, la compaction isostatique, le compactage par laminage, l'extrusion.
20 3.- Procédé de fabrication de pièces de forme selon l'une quel-
conque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la poudre consti-
tuée de particules métalliques sphéroïdales utilisée est obtenue par ato-
misisation de métal liquide au moyen de jets gazeux.
- 4.- Procédé de fabrication de pièces de forme selon l'une quel-
conque des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que la gomme cellu-
losique utilisée est de la méthylcellulose.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0029389

Numéro de la demande

EP 80 40 1633

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<p><u>FR - A - 2 403 856</u> (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.)</p> <p>* revendication 6 *</p> <p>& GB - A - 2 005 728</p> <p>--</p> <p><u>BE - A - 517 440</u> (G. COHEN SONS AND CO.)</p> <p>* revendications 1,8 *</p> <p>--</p> <p><u>FR - A - 2 310 177</u> (USS ENGINEERS AND CONSULTANTS)</p> <p>* revendication 1; page 2, ligne 25; page 3, ligne 22 - page 4, ligne 5 *</p> <p>--</p> <p><u>FR - A - 2 213 098</u> (XEROX CORP.)</p> <p>* revendication 1 *</p> <p>-----</p>	<p>1, 2</p> <p>1, 2, 4</p>	<p>B 22 F 1/00</p> <p>3/12</p> <p>3/10</p>
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			B 22 F
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			<p>X: particulièrement pertinent</p> <p>A: arrière-plan technologique</p> <p>O: divulgation non-écrite</p> <p>P: document intercalaire</p> <p>T: théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E: demande faisant interférence</p> <p>D: document cité dans la demande</p> <p>L: document cité pour d'autres raisons</p>
			<p>&: membre de la même famille, document correspondant</p>
<input checked="" type="checkbox"/>	Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications		
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
La Haye	23-01-1981	SCHRUERS	