

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88420211.0**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 C 1/04**
C 22 C 27/04

㉔ Date de dépôt: **21.06.88**

③① Priorité: **23.06.87 FR 8709169**

④③ Date de publication de la demande:
28.12.88 Bulletin 88/52

⑥④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **CIME BOCUZE**
Tour Manhattan - La Défense 6 Place de l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)

⑦② Inventeur: **Brunisholz, Laurent**
Prin de bis
F-74800 Saint Pierre en Faucigny (FR)

Nicolas, Guy
321 Boulevard des Allbrogues
F-74130 Bonneville (FR)

⑦④ Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)

⑤④ **Procédé pour réduire la dispersion des valeurs des caractéristiques mécaniques d'alliages de tungstène-nickel-fer.**

⑤⑦ La présente invention est relative à un procédé pour réduire la dispersion des caractéristiques mécaniques d'alliages tungstène-nickel-fer obtenus par frittage de poudres. Ce procédé consiste à ajouter de façon conjuguée du cobalt et du manganèse au dit alliage. Il permet de mettre en oeuvre des poudres de tungstène d'origines différentes, de parer à certaines fluctuations dans les conditions d'élaboration de ces alliages et, en outre, d'améliorer certaines caractéristiques telles que l'allongement et la dureté.

Description

**PROCEDE POUR REDUIRE LA DISPERSION DES VALEURS DES CARACTERISTIQUES MECANQUES
D'ALLIAGES DE TUNGSTENE-NICKEL-FER**

La présente invention est relative à un procédé pour réduire la dispersion des valeurs des caractéristiques mécaniques d'alliages de tungstène-nickel-fer.

L'homme de l'art sait que les matériaux destinés à la confection de masses d'équilibrage, de dispositifs d'absorption de rayonnement et de vibrations, de projectiles ayant une capacité de perforation, doivent avoir une masse spécifique relativement importante.

C'est pourquoi on recourt, pour leur fabrication, à des alliages dits "lourds", contenant principalement du tungstène réparti de façon homogène dans une matrice métallique formée généralement par des éléments de liaison tels que le nickel et le fer. Un tel alliage est d'ailleurs décrit dans l'USP 3888636. Ces alliages sont obtenus essentiellement par la métallurgie des poudres, c'est-à-dire que leurs composants sont mis en oeuvre à l'état pulvérulent, comprimés pour leur donner la forme appropriée, frittés et éventuellement soumis à des traitements thermiques et mécaniques, afin d'obtenir des produits répondant aux valeurs souhaitées des caractéristiques mécaniques telles que la résistance à la rupture, la limite élastique, l'allongement et la dureté.

Toutefois, on constate que ces caractéristiques peuvent être différentes d'un lot d'un alliage à un autre et même s'écarter notablement des valeurs souhaitées.

Une étude approfondie de ces phénomènes a permis à la demanderesse de montrer que cette dispersion était essentiellement due à deux facteurs :

- d'une part, aux caractéristiques des poudres de tungstène telles que leur diamètre, leur forme, leur répartition granulométrique, qui sont très variables suivant les conditions de leur fabrication. En effet, ces variations conduisent, notamment lors de la compression des poudres, à des produits ayant des densités apparentes différentes dont le comportement change lors des traitements ultérieurs ; il en résulte ainsi des disparités au niveau des caractéristiques mécaniques des alliages ainsi obtenus. C'est d'ailleurs pourquoi il est prévu, dans certains cycles de fabrication, de modifier les conditions de traitement en fonction des caractéristiques des poudres. Cette façon de procéder est certes efficace mais, nécessite à la fois un supplément de contrôles et une adaptation du matériel de fabrication à chaque cycle.

- d'autre part, cette dispersion est due également aux conditions de traitement des poudres. En effet, l'homme de l'art sait que des écarts de $\pm 20^\circ \text{C}$ sur la température usuelle de frittage et des variations de vitesse de déplacement des produits dans les fours de traitement de quelques millimètres par minute conduisent à des fluctuations importantes des caractéristiques mécaniques. Ainsi, toute diminution de la vitesse a pour effet de faire chuter la résistance et la dureté.

En ce qui concerne la température, tout abaissement voisin de 20°C a des conséquences particulièrement défavorables sur l'allongement. Si une telle variation est peu probable en tant que température affichée, il n'en est plus de même pour des produits qui sont déplacés dans les fours de frittage à une vitesse trop grande, car ils ne subissent pas l'ensemble des échanges thermiques le long du four. Or, il n'est pas facile, à l'échelle industrielle, de pouvoir être totalement maître de ces variations de vitesse ni même d'être sûr que, pour une température affichée sur le four, celle-ci corresponde toujours à un même profil thermique à l'intérieur du four, car la capacité de calorifugeage des garnissages et les atmosphères gazeuses des fours évoluent dans le temps.

C'est pour parer à ces difficultés que la demanderesse a mis au point un procédé permettant de réduire la dispersion des caractéristiques mécaniques des alliages W-Ni-Fe obtenus à partir de poudres de caractéristiques différentes et soumis à des conditions de traitement fluctuantes et ce, sans avoir recours à des modifications dans les conditions de traitement elles-mêmes.

Ce procédé est caractérisé en ce que l'on ajoute de façon conjuguée des poudres de cobalt et de manganèse à la poudre initiale.

Ainsi l'invention consiste uniquement à "doper" la poudre contenant en poids % entre 85 et 99 de tungstène, 1 à 10 de nickel et 1 à 10 de fer, avec un ajout conjugué de poudre de cobalt et de poudre de manganèse, étant donné que le cobalt seul pour de tels alliages est un fragilisant qui conduit à des pertes de ductilité comme le montre la figure 1 où on a représenté en fonction de la teneur en cobalt en poids % de la poudre, les valeurs en MPa de la résistance à la rupture, de la limite élastique et de l'allongement des alliages correspondants.

Ce dopage peut être effectué par mélange, soit au moment où on ajoute le nickel et le fer au tungstène, soit après. Il est réalisé à l'aide de tout type de mélangeur connu de l'homme de l'art. Les poudres ajoutées ont une granulométrie voisine de celle de la poudre de tungstène, c'est-à-dire comprise entre 1 et $15 \mu\text{m}$ FISHER et de préférence entre 3 et $6 \mu\text{m}$ pour avoir des caractéristiques mécaniques plus élevées. De préférence également, la quantité de poudre ajoutée est telle que la poudre finale contienne en poids % entre 0,02 et 2 de cobalt et entre 0,02 et 2 de manganèse.

Par la suite, la poudre dopée est soumise aux opérations suivantes :

- compression sous forme de produits de dimensions convenables au moyen d'une presse isostatique ou uniaxiale,
- frittage des produits dans un four à passage à une température comprise entre 1000°C et 1700°C

pendant 1 à 10 heures, opérations qui peuvent être suivies éventuellement, en fonction de la destination des produits, de traitements tels que :

- dégazage des produits frittés par maintien entre 700 et 1 300°C pendant 2 à 20 heures sous vide partiel,
- corroyage d'environ 5 à 20 % des produits dégazés,
- revenu des produits par chauffage entre 300 à 1 200°C pendant 2 à 10 heures sous vide partiel.

On constate alors que l'ajout de cobalt et de manganèse permet de quasiment lisser les effets dus aux caractéristiques différentes des poudres et aux fluctuations des conditions de traitement tout en augmentant la dureté et la ductilité des alliages ainsi obtenus. Du même coup, cela permet d'élargir les plages de fonctionnement des fours en ce qui concerne leur température et la vitesse de déplacement des produits.

L'invention est illustrée à l'aide des exemples d'application suivants dont les résultats sont rassemblés dans les figures 2, 3, 4 et 5 jointes.

Quatre lots de poudre de tungstène d'origines différentes repérés 1, 2, 3, 4 et contenant chacun 4,5 % de nickel et 2,5 % de fer, ont été partagés chacun en deux parties. L'une a été dopée suivant l'invention avec 1 % en poids de cobalt et 1 % en poids de manganèse et les deux parties ont été soumises aux opérations et traitements décrits ci-dessus et ce, dans les mêmes conditions.

La limite élastique R_p , la résistance à la rupture R_m et l'allongement A % ont été mesurés sur les produits après chacune des étapes suivantes : frittage - dégazage - corroyage - revenu, repérées sur les figures 2 et 3 respectivement au moyen des lettres A, B, C, D.

La figure 2, relative aux alliages de l'art antérieur, montre une dispersion des valeurs mesurées sur chacune des poudres, notamment en ce qui concerne la poudre 4.

La figure 3, relative aux alliages selon l'invention, montre, au contraire, un regroupement des valeurs et pratiquement une identité de ces valeurs au stade final de l'élaboration de l'alliage. Ces résultats montrent qu'on peut s'affranchir de l'origine des poudres de tungstène mises en oeuvre.

De plus, la valeur finale des caractéristiques mécaniques des alliages dopés correspond sensiblement à la valeur finale de la poudre non dopée ayant les meilleures caractéristiques, à savoir :

$$R_p \approx 1\,100 \text{ MPa} \quad R_m \approx 1\,050 \text{ MPa} \quad A \% \approx 8$$

Dans une autre série d'essais, on a mis en oeuvre un lot de poudre de même composition que ci-dessus, qui a été partagée en deux parties, l'une non dopée, référencée a, l'autre dopée suivant l'invention, référencée b. Les deux parties ont été divisées chacune en 9 fractions référencées de 1 à 9. Chaque fraction a été soumise aux traitements décrits ci-dessus mais les conditions de frittage ont été différentes pour chacune des 9 fractions, en étant toutefois identiques pour les fractions de a et de b portant la même référence.

Ces différences de conditions de frittage, réalisées dans un four à passage, portent :

- d'une part, sur la température de la zone de sortie du four pour laquelle on a choisi trois valeurs différentes : une température usuelle de frittage, de l'ordre de 1 550°C, une température basse, de l'ordre de 1 530°C, et une température haute, de l'ordre de 1 570°C ;

- d'autre part, sur la vitesse de passage des produits dans le four de frittage pour laquelle on a choisi trois valeurs différentes : une vitesse usuelle, 17 mm/min, une vitesse basse, 11 mm/min et une vitesse haute, 26 mm/min.

Les conditions de température et de vitesse pour chacune des fractions sont indiquées dans le tableau suivant.

	Référence de la fraction	Température en °C	Vitesse mm/min
5			
10	1a - 1b		11
	2a - 2b	1 550	17
15	3a - 3b		26
	4a - 4b		11
20	5a - 5b	1 530	17
	6a - 6b		26
25	7a - 7b		11
	8a - 8b	1 570	17
30	9a - 9b		26

Sur chacun des alliages obtenus après revenu, on a mesuré la résistance à la rupture R_m en MPa, la limite élastique $R_p 0,2$ en MPa, la dureté Vickers en HV30, l'allongement en %.

Les résultats figurent sur la figure 4 pour les fractions a non dopées et sur la figure 5 pour les fractions dopées b. On peut constater que les différences de vitesse et de température conduisent, sur les produits non dopés, à une dispersion notable des caractéristiques mécaniques. Par contre, sur les produits dopés, on peut noter un regroupement des valeurs de la résistance à la rupture et de la limite élastique et presque une identité des valeurs de la dureté et de l'allongement. En outre, les valeurs de la dureté et de l'allongement sont sensiblement améliorées et ce, quelle que soit la vitesse.

On conçoit donc l'intérêt de l'invention qui, outre la suppression des dispersions, permet d'augmenter les valeurs de certaines caractéristiques en s'affranchissant des vitesses et des températures, ce qui donne à la fois beaucoup plus de souplesse dans les cycles de fabrication, dans les exigences requises pour le matériel de fabrication et permet, en outre, d'envisager l'augmentation des capacités de production, du fait de l'accroissement possible des vitesses de déplacement des produits dans les fours.

Revendications

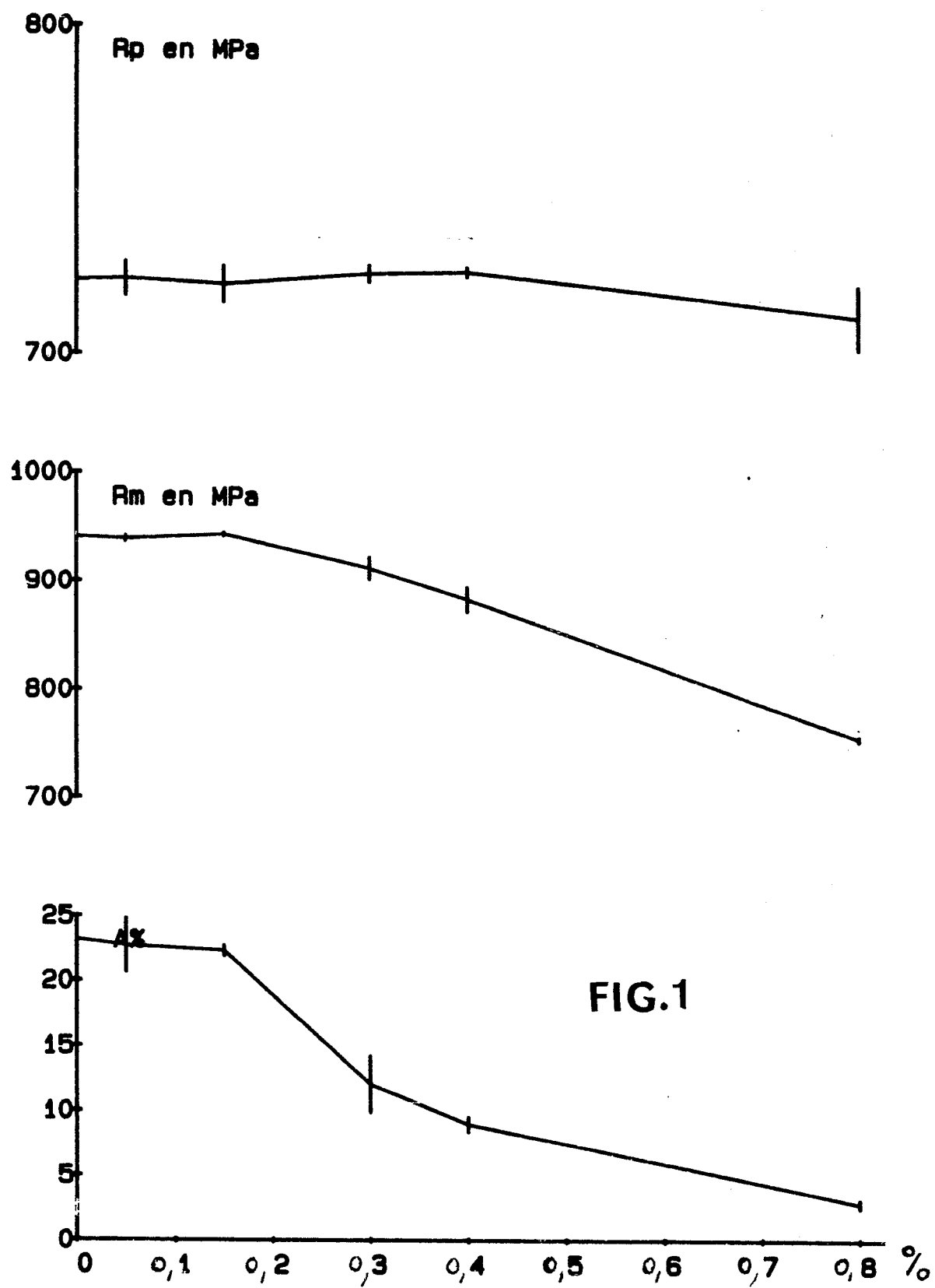
1 - Procédé pour réduire la dispersion des caractéristiques mécaniques d'alliages tungstène-nickel-fer, obtenus à partir de poudres d'origines différentes soumises à des conditions de traitements thermiques fluctuantes, caractérisé en ce que l'on ajoute de façon conjuguée des poudres de cobalt et de manganèse à la poudre initiale.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la quantité de poudres ajoutées conduit à une poudre finale contenant en poids % entre 0,02 et 2 de cobalt et entre 0,02 et 2 de manganèse.

3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la granulométrie FISHER des poudres ajoutées est comprise entre 1 et 15 μm .

4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la granulométrie est comprise entre 3 et 6 μm .

0297001



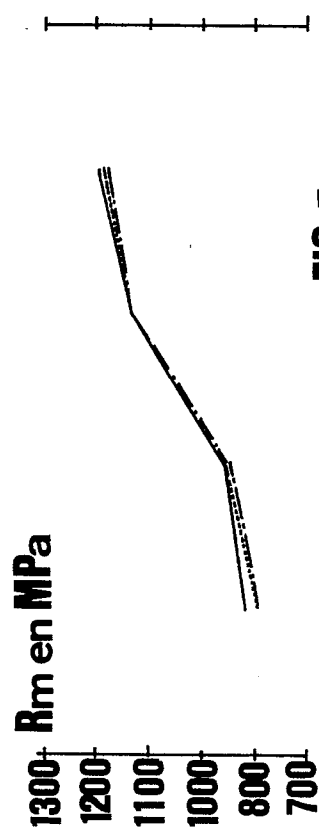
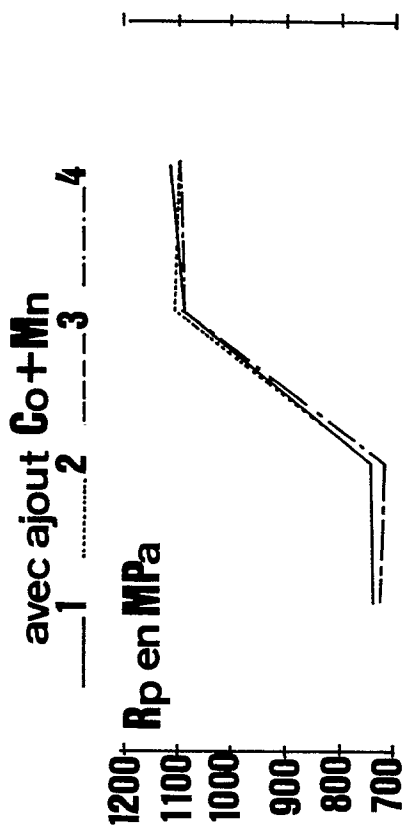


FIG.3

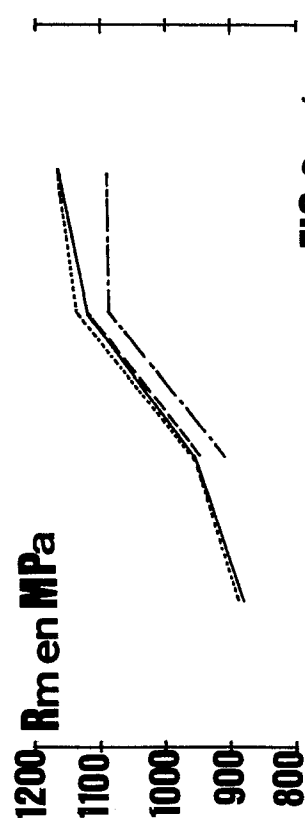
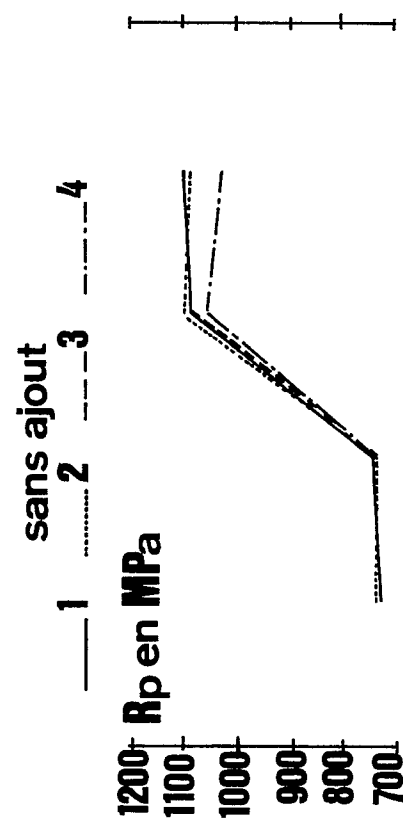
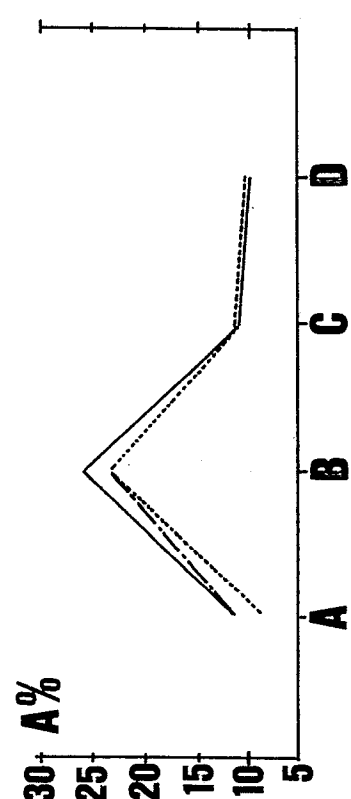
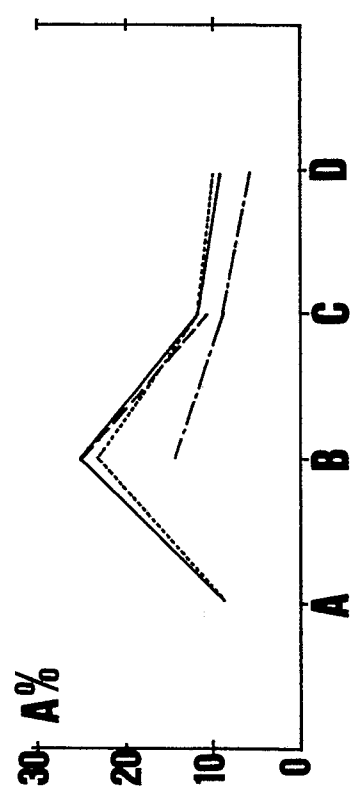


FIG.2



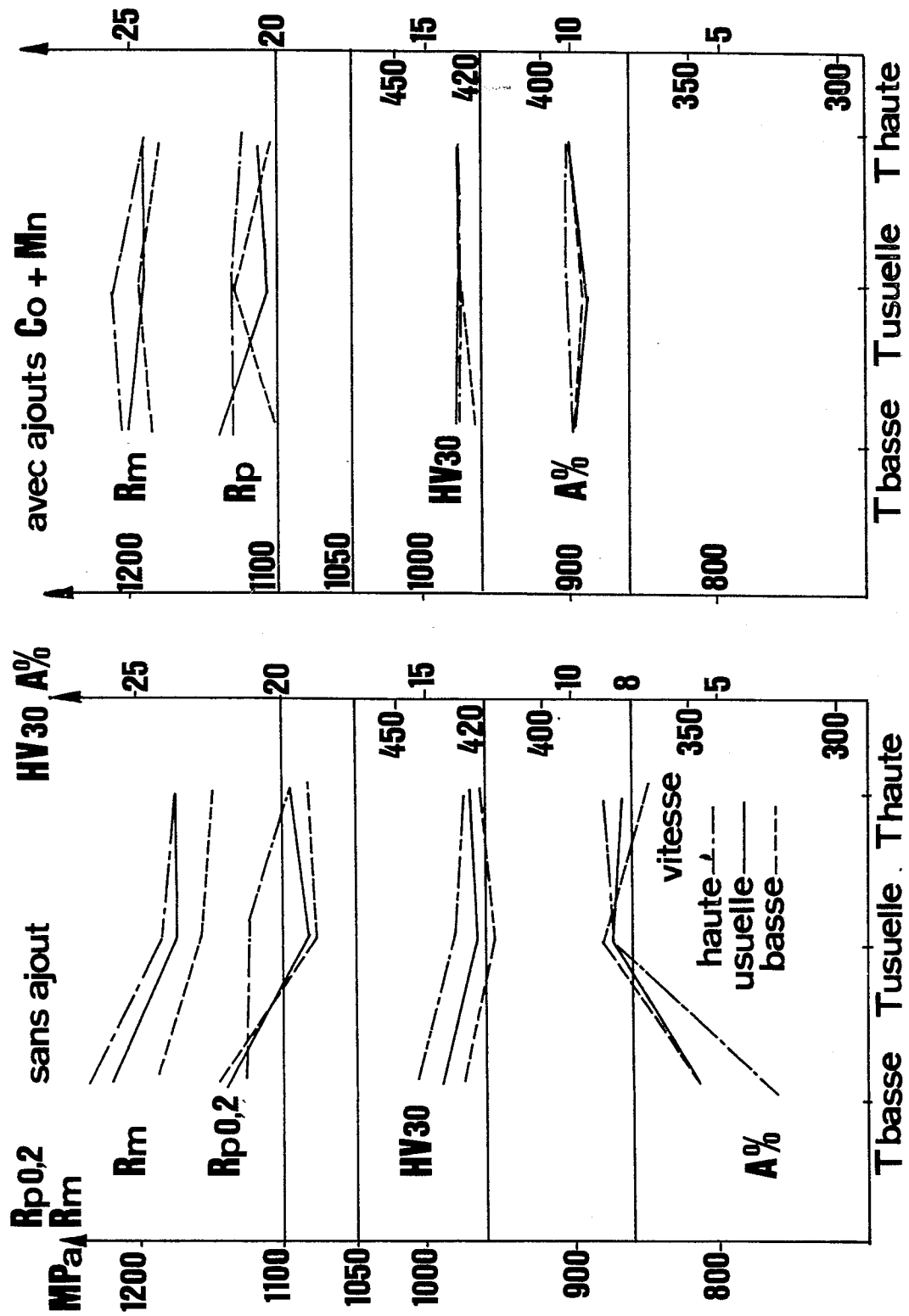


FIG. 5

FIG. 4



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 42 0211

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A,D	US-A-3 888 636 (SCZERZENIE et al.) * Revendication 1 * ---	1	C 22 C 1/04 C 22 C 27/04
A	US-A-3 979 209 (SNYDER) * Revendication 1; colonne 3, "Example 1", lignes 35-39 * ---	1,3	
A	US-A-3 979 234 (NORTHCUTT et al.) * Revendications 1,4,5,7 * ---	1	
A	US-A-3 988 118 (GRIERSON et al.) * Revendications 1,4,6; colonne 3, lignes 51-55; tableau 1, composition no. 12 * ---	1	
A	EP-A-0 183 017 (DORNIER SYSTEM GmbH) * Page 8, exemple 1 * -----	1,2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 22 C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29-09-1988	Examineur LIPPENS M.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			