

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 897 771 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
24.02.1999 Bulletin 1999/08

(51) Int. Cl.⁶: **B22F 9/04**, B02C 19/18

(21) Numéro de dépôt: **98401866.3**

(22) Date de dépôt: **22.07.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeur: **Ferlay, Serge**
14700 Falaise (FR)

(74) Mandataire: **Bruder, Michel et al**
Cabinet Bruder
46, rue Decamps
75116 Paris (FR)

(30) Priorité: **22.07.1997 FR 9709256**

(71) Demandeur: **Ferlay, Serge**
14700 Falaise (FR)

(54) **Procédé de réduction de la caractéristique granulométrique d'une poudre métallique à particules dendritiques ou aciculaires obtenue par voie électrochimique**

(57) La présente invention concerne un procédé de réduction de la caractéristique granulométrique d'une poudre métallique à particules dendritiques ou aciculaires obtenue par voie électrochimique.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'on met la poudre métallique en suspension dans un liquide et on la soumet à une irradiation ultrasonique à une fréquence comprise en 10 et 60 kHz.

EP 0 897 771 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de réduction de la caractéristique granulométrique d'une poudre métallique à particules dendritiques ou aciculaires obtenue par voie électrochimique.

5 [0002] Parmi les procédés utilisés pour obtenir des poudres métalliques, le procédé électrochimique qui consiste en une électrolyse ou cémentation d'une solution saline du métal, en milieu acide ou basique, dans un procédé contrôlé par la diffusion, permet d'obtenir une poudre constituée de particules dendritiques, c'est-à-dire en forme de fougères, pour les particules les plus grossières ou aciculaires, c'est-à-dire en forme d'aiguilles, pour les plus fines.

10 [0003] Pour certaines applications, les poudres métalliques ainsi obtenues par voie électrochimique présentent une caractéristique granulométrique trop élevée pour l'application envisagée, ce qui exige une opération ultérieure de réduction de cette caractéristique. Tel est par exemple le cas de la poudre de zinc destinée à être utilisée dans une pile électrique, étant donné que plus les dimensions des particules de zinc sont petites, plus la surface spécifique de la poudre est grande, ce qui entraîne une augmentation notable de la capacité énergétique volumique de la pile.

15 [0004] Pour réduire la caractéristique granulométrique d'une poudre métallique, on peut envisager de procéder à un broyage mécanique mais ce procédé présente l'inconvénient d'exiger une consommation d'énergie électrique importante, d'obtenir un coefficient de réduction moyen des dimensions des particules relativement faible et de produire des agglomérats très grossiers à particules d'une dimension supérieure à 1 mm.

[0005] La présente invention vise à remédier à ces inconvénients.

20 [0006] A cet effet, ce procédé de réduction de la caractéristique granulométrique d'une poudre métallique à particules dendritiques ou aciculaires obtenue par voie électrochimique est caractérisé en ce qu'on met la poudre métallique en suspension dans un liquide et on la soumet à une irradiation ultrasonique à une fréquence comprise en 10 et 60 kHz.

[0007] Le procédé suivant la présente invention peut être appliqué à tous les métaux dont le dépôt électrolytique ou la cémentation peut être contrôlé par la diffusion et peut donc apparaître sous forme dendritique, tels que par exemple le zinc, le fer, le cadmium, le cobalt, le nickel, l'étain, le plomb, le cuivre, l'argent, le palladium, le platine et l'or.

25 [0008] Le liquide dans lequel la poudre métallique est mise en suspension a une viscosité qui dépend du métal. Dans le cas du zinc, par exemple, on met la poudre de zinc en suspension dans de l'eau ou dans une solution saline alors que, dans le cas d'une poudre d'or, on met cette poudre en suspension dans un milieu liquide à forte viscosité, tel que le glycérol.

30 [0009] De préférence on fait circuler la suspension de la poudre métallique en circuit fermé pendant qu'on la soumet à l'irradiation sonore.

[0010] La poudre métallique est traitée par irradiation sonore pendant une période de temps qui est variable en fonction du métal.

35 [0011] Par ailleurs, la température du liquide dans laquelle la poudre métallique est mise en suspension, pour être soumise à l'irradiation ultrasonique, dépend de la nature de ce liquide et elle peut varier de la température ambiante à 90°C, en étant comprise de préférence entre 50 et 60°C.

[0012] On décrira maintenant, à titre d'exemples non limitatifs, les résultats d'essais qui ont été effectués sur des poudres de zinc et d'or.

Exemple 1 : Poudre de zinc.

40 [0013] La poudre de zinc traitée par le procédé suivant l'invention a été obtenue par électrolyse du zincate de sodium ($\text{NaOH} = 300 \text{ g/l}$, $\text{Zn} = 25 \text{ g/l}$), à la température ambiante et avec une densité de courant de 1500 A/m^2 . La poudre obtenue a présenté les caractéristiques suivantes :

- 45 - Forme : Feuilles de fougères et Aiguilles
- Granulométrie :

50

Coupure μ	Passant %
128	93
96	86
64	72
48	66
32	50

55

EP 0 897 771 A1

(suite)

Coupure μ	Passant %
24	36
16	21
12	11
8	5
6	3
4	2
3	1
D50 = 32 μ et D90 = 115 μ	

5

10

15

20

[0014] D50 et D90 indiquent respectivement les passants 50% et 90%. La poudre de zinc a été mise en suspension dans un milieu liquide constitué d'eau à la température ambiante. On a fait circuler la suspension de poudre de zinc dans l'eau dans un circuit fermé dans lequel est placé un transducteur émetteur d'ondes ultrasonores. Ce transducteur a été placé de telle façon que la distance maximale entre les particules de zinc en circulation et le transducteur soit de 50 millimètres. La fréquence du transducteur a été réglée à 20 kHz et la puissance d'émission a été de 0,5 W/cm². On a procédé à l'irradiation ultrasonique pendant des durées de 5, 10, 15, 30, 60, 120 et 240 minutes.

25

[0015] Les caractéristiques des poudres de zinc qui ont été obtenues après les différentes durées d'irradiation ultrasoniques précitées sont données ci-dessous :

- Forme : exclusivement aciculaire
- Granulométrie :

30

Temps d'irradiation (minutes)	D50	D90
5	7,7	40
10	4,7	33
15	2,8	7,2
30	2,8	7,0
60	2,7	6,8
120	2,8	6,5
240	2,7	6,4

35

40

45 **[0016]** Les analyses granulométriques correspondantes sont les suivantes :

50

55

5
10
15
20
25
30

Temps d'irradiation (minutes)		5	10	15	30	60	120	240
% passant à	1 μ	9	19	31	32	30	30	31
	2	15	26	42	46	41	42	43
	3	23	37	52	51	53	52	52
	4	30	46	61	62	63	64	65
	5	38	52	72	73	73	74	73
	6	44	59	87	86	85	89	86
	7	48	61	92	90	92	91	93
	8	51	62	100	100	100	100	99
	9	55	65					100
	10	59	66					
	20	82	84					
	30	89	89					
	40	90	93					
	50	93	94					
	60	95	95					
70	95	95						

[0017] D'après les résultats ci-dessus, on voit clairement que la courbe granulométrique d'une poudre de zinc obtenue après irradiation ultrasonique dépend de la durée de cette irradiation. A énergie émise constante, l'efficacité de la réduction de la caractéristique granulométrique dépend du temps d'irradiation ultrasonique.

[0018] Après 15 minutes d'exposition à une vibration ultrasonore à une fréquence de 20 kHz, avec une puissance totale de 300 watts par kilogramme de poudre de zinc, les modifications de la granulométrie sont secondaires.

[0019] La consommation énergétique de la réduction de la caractéristique granulométrique de la poudre de zinc dendritique, par des ultrasons d'une fréquence de 20 kHz, est de 75 Wh/kg, pour un coefficient de réduction moyen de 12. Cette consommation énergétique est influencée par la nature du milieu liquide (l'eau et les solutions salines apparaissent plus efficaces), la viscosité du milieu liquide (les solutions salines concentrées nécessitent une puissance acoustique plus grande), la température, cette température pouvant varier de la température ambiante à 90°C, et de préférence de 50 à 60°C, et la fréquence des vibrations ultrasonores qui doit être comprise entre 10 et 60 kHz.

Exemple 2 : Poudre d'or.

[0020] On est parti d'une poudre d'or obtenue par précipitation à température ambiante et présentant la caractéristique granulométrique avant traitement suivante :

50
55

Coupure μ	Passant %
25	79
22,5	76
20	70
17,5	61
15	54

EP 0 897 771 A1

(suite)

Coupure μ	Passant %
12,5	43
10	34
7,5	18
5	12
2,5	7
D50 = 14 μ	D90 > 25 μ

[0021] On a traité ensuite cette poudre d'or par irradiation ultrasonore dans les conditions suivantes :

- milieu liquide à forte viscosité 300/350 cps - (glycérol)
- puissance d'émission 0,5 W/cm²
- fréquence : 20 kHz
- distance maximale au transducteur ultrasonore : 50 mm
- durée d'irradiation : 15, 45, 105, 165, 225, 285, 345, 405 minutes.

[0022] A la suite du traitement par irradiation ultrasonore la poudre d'or a été sensiblement modifiée. On a indiqué ci-dessous la variation du passant 50% D50 et du passant 90% D90 en fonction du temps d'irradiation :

Temps d'irradiation (minutes)	D50	D90
15	10,7	>25
45	4,0	>25
105	4,6	>25
165	4,5	>25
225	4,4	13,7
285	4,6	10,2
345	4,3	10,4
405	4,9	9,4

[0023] D'après les résultats ci-dessus, on voit qu'après 45 minutes, le passant 50% D50 atteint une valeur limite et n'évolue que très lentement ultérieurement ; par contre, le passant 90% D90 décroît plus lentement pour atteindre 10 micromètres après 285 minutes.

[0024] Les particules les plus grossières nécessitent, pour la réduction de leur dimension, un temps plus long que les fines.

[0025] Cette différence de comportement, par rapport à la poudre de zinc, est à relier à la viscosité élevée du milieu liquide utilisé pour la réduction de la caractéristique granulométrique de la poudre d'or. Des essais réalisés en milieu liquide de moindre viscosité, par exemple avec de l'eau naturelle, de l'eau glycolée et de l'huile de lin, confirment cette observation. L'asymptote D50 et D90 est atteinte simultanément et plus rapidement.

[0026] Après 30 minutes d'irradiation avec des ultrasons d'une fréquence de 20 kHz, et avec une puissance totale de 0,5 kilowatt par kilogramme de poudre d'or, la granulométrie n'évolue plus.

[0027] La consommation énergétique de la réduction de la caractéristique granulométrique de la poudre d'or, dans les conditions de viscosité les plus défavorables, au moyen d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz, est de 150 Wh/kg avec un coefficient de réduction moyen de 3,5.

[0028] Les deux exemples précités se situent aux extrêmes des conditions testées c'est-à-dire que la viscosité du milieu liquide va de 1 à 350 cps et la densité des métaux va de 7,1 (zinc) à 19,3 (or), et aux extrémités des résultats obtenus.

nus, c'est-à-dire avec une consommation énergétique spécifique allant de 75 Wh/kg (zinc) à 150 Wh/kg (or) et avec un coefficient de réduction moyen allant de 12 (zinc) à 3,5 (or).

[0029] Des essais comparatifs de broyage mécanique, réalisés sur les mêmes poudres de zinc avec un broyeur à boulets, avec des consommations énergétiques spécifiques de 30 à 40 fois supérieures (de 3 à 5 kilowattheures par kilogramme), ont abouti à un double échec à savoir qu'on a obtenu un coefficient de réduction moyen faible de 2 à 3 et une production d'agglomérats très grossiers, d'une dimension des particules supérieure à 1 mm.

Revendications

- 10 1. Procédé de réduction de la caractéristique granulométrique d'une poudre métallique à particules dendritiques ou aciculaires obtenue par voie électrochimique caractérisé en ce qu'on met la poudre métallique en suspension dans un liquide et on la soumet à une irradiation ultrasonique à une fréquence comprise en 10 et 60 kHz.
- 15 2. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu'on fait circuler la suspension de la poudre métallique en circuit fermé pendant qu'on la soumet à l'irradiation sonore.
3. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en qu'on met la poudre métallique en suspension dans de l'eau ou dans une solution saline.
- 20 4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'on met la poudre métallique en suspension dans un liquide à forte viscosité.
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en qu'on maintient la température du liquide à une valeur comprise entre la température ambiante et 90°C et de préférence entre 50° et 60°C.
- 25 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en qu'on maintient, pendant l'irradiation ultrasonique, une distance maximale de 50 mm entre un transducteur ultrasonore produisant l'irradiation ultrasonique et les particules de la poudre métallique en suspension dans le liquide.

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 1866

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.6)
X	DE 27 16 413 A (JESSEN JOERN J) 19 octobre 1978 * page 15, ligne 14 - page 17, ligne 11 * -----	1-6	B22F9/04 B02C19/18
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			B22F B02C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 5 novembre 1998	Examineur Schruers, 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	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)