(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 082 072 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
10.01.2018 Bulletin 2018/02

(21) Numéro de dépôt: **07848318.7**

(22) Date de dépôt: **04.10.2007**

(51) Int Cl.:
C22C 33/02 *(2006.01)* ***C22C 38/10*** *(2006.01)*
C22C 38/16 *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2007/001622

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2008/040885 (10.04.2008 Gazette 2008/15)

(54) POUDRE METALLIQUE PREALLIEE, SON PROCEDE D'OBTENTION, ET OUTILS DE COUPE REALISES AVEC ELLE

VORLEGIERTES METALLPULVER, HERSTELLUNGSVERFAHREN DAFÜR UND DAMIT HERGESTELLTE SCHNEIDWERKZEUGE

PREALLOYED METAL POWDER, PROCESS FOR OBTAINING IT, AND CUTTING TOOLS PRODUCED WITH IT

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **04.10.2006 FR 0608709**

(43) Date de publication de la demande:
29.07.2009 Bulletin 2009/31

(73) Titulaire: **EUROTUNGSTENE POUDRES**
38100 Grenoble (FR)

(72) Inventeurs:
- **MOLTENI, Mario**
  38100 Grenoble (FR)
- **MARCON, Sophie**
  38170 Seyssinet (FR)
- **SENILLOU, Hervé**
  38340 Voreppe (FR)
- **MARETTO, Bartolomeo**
  12048 Sommariva Del Bosco (CN) (IT)

(74) Mandataire: **Lavoix**
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-98/49361

- **AMARAL P M ET AL: "Evaluation of metallic binder systems used in diamond tools for stone cutting" POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS & EXHIBITION (PM2004) EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOC SHREWSBURY, UK, 2004, page 7 pp., XP008078352**
- **MASSALSKI THADDEUS B ET AL: "Binary alloy phase diagrams" BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS. AC - AU TO FE - RH, AMERICAN SOCIETY FOR METALS, vol. VOL. 1, 1986, page 761, 764, 765, XP002431435 OHIO, US**
- **VILLAR DEL M ET AL: "CONSOLIDATION OF DIAMOND TOOLS USING CU-CO-FE BASED ALLOYS AS METALLIC BINDERS" POWDER METALLURGY, MANEY PUBLISHING, LONDON, GB, vol. 44, no. 1, 2001, pages 82-90, XP001036490 ISSN: 0032-5899**
- **MENAPACE C ET AL: "Microstructural and mechanical characterization of iron and copper based powders for diamond tools" POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS & EXHIBITION (PM2004) EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOC SHREWSBURY, UK, 2004, page 6 pp., XP008078353**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 2 082 072 B1

Description

[0001] L'invention concerne le domaine des poudres métalliques préalliées, à partir desquelles on réalise des outils de découpe diamantés tels que des segments pour scies et des perles pour la fabrication de fils pour la coupe de matériaux durs tels que le granite.

[0002] Les poudres métalliques utilisées pour fabriquer des perles diamantées sont habituellement réalisées à partir de granulés contenant 20% environ de carbure de tungstène et 80% environ de cobalt. Ces granulés sont mélangés avec des diamants et comprimés sous forme d'anneaux, et les pièces crues sont frittées selon deux possibilités.

[0003] Dans un premier cas, on remplit des moules en graphite avec les pièces crues munies chacune d'un fourreau d'acier, puis on réalise le frittage sous pression dans des presses à chaud classiques. Mais par suite de la forme particulière des perles diamantées :

- les moules en graphite ont une géométrie complexe et sont coûteux à l'achat, d'autant plus qu'il faut les renouveler périodiquement ;
- le remplissage des moules avec les pièces crues et les anneaux étant délicat, il doit être effectué manuellement, ce qui entraîne d'importants coûts de main d'oeuvre ;
- pour obtenir des perles diamantées frittées de manière homogène, le nombre de perles frittées dans chaque moule est limité à quelques dizaines de pièces, ce qui implique une faible productivité.

[0004] Dans un deuxième cas, on réalise un frittage naturel, dit aussi « frittage libre », (sans moule) des pièces crues avec leurs fourreaux d'acier, dans un four statique où à défilement. Mais après ce frittage, les perles à base de cobalt et de carbure de tungstène ne sont pas suffisamment densifiées. Un deuxième traitement thermique est indispensable, qui doit être réalisé dans un four fonctionnant à une pression élevée, comprise entre 1500 et 2000 bars, pour réaliser une compression isostatique à chaud des perles. Ce four est coûteux à l'achat et à l'entretien.

[0005] Ces procédés sont donc de toute façon très coûteux, aussi bien en termes de matières premières que de procédé de production. L'article AMARAL P M ET AL: "Evaluation of metallic binder systems used in diamond tools for stone cutting" POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS & EXHIBITION (PM2004) EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOC SHREWSBURY, UK, 2004, divulgue des poudres métalliques pour la fabrication d'outils de coupe comprenant un mélange d'une poudre préalliée de fer et de cobalt avec une poudre de cuivre. Le but de l'invention est avant tout de procurer des poudres métalliques préalliées dont le coût serait relativement modéré, et qui seraient compatibles avec des procédés de fabrication de perles diamantées sensiblement moins onéreux que les procédés existants, en particulier parce qu'un frittage naturel, réalisé sans moule, permettrait néanmoins d'obtenir des produits suffisamment performants, en particulier pour la coupe du granite. Egalement, ces poudres devraient être compatibles avec la fabrication d'autres types d'outils de coupe destinés à des applications moins exigeantes.

[0006] A cet effet l'invention a pour objet une poudre métallique préalliée, notamment pour la fabrication d'outils de coupe par frittage, caractérisée en ce que sa composition en pourcentages pondéraux est :

* Fe = 48 - 52 %
*Co = 14 - 19%
* Cu = 32 - 37 %
* O $\leq$ 1,2 %

le reste étant des impuretés résultant de sa fabrication.

[0007] De préférence, le diamètre Fisher de ses particules est de 1 à 3 μm.

[0008] Elle est de préférence constituée par un mélange d'une telle poudre et d'au moins un additif d'aide au frittage à raison de 80 à 90 % en poids de poudre et 10 à 20 % en poids d'additif.

[0009] L'additif d'aide au frittage est de préférence un phosphure de fer, de nickel, de cuivre ou de cobalt, ou un mélange d'au moins deux de ces phosphures, ou un phosphure mixte d'au moins deux de ces métaux.

[0010] La poudre est de préférence obtenue par mélange d'une première poudre et d'une seconde poudre, et d'un additif de frittage éventuel, lesdites première et seconde poudres ayant les caractéristiques respectives :

- pour la première poudre

  * Fe = 27 -32 %
  * Co = 24 - 28 %
  * Cu =42-47 %
  *O $\leq$ 1%

le reste étant des impuretés résultant de sa fabrication

- pour la seconde poudre

  * Fe = 75 - 80 %
  * Co ≤ 5 %
  * Cu = 17 - 22 %
  *O ≤ 1%

le reste étant des impuretés résultant de sa fabrication.

[0011] De préférence, le diamètre Fisher des particules de la première poudre est de 0,8 à 1,5 μm, le diamètre Fisher des particules de la seconde poudre est de 3,0 à 4,0 μm, et le diamètre Fisher de la poudre obtenue après mélange est de 1 à 3 μm.

[0012] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un outil de coupe diamanté, comportant une étape de mélange d'une poudre métallique préalliée et de diamants, une étape de compression à froid du mélange et une étape de frittage audit mélange comprimé, caractérisé en ce que ladite poudre métallique est du type précédent.

[0013] Le frittage est de préférence un frittage naturel.

[0014] Ledit outil peut être un segment de coupe pour scie diamantée.

[0015] Ledit outil peut être une perle diamantée pour fil de coupe.

[0016] Ladite poudre peut être du type précité.

[0017] L'invention a également pour objet une scie diamantée du type comportant des segments de coupe fixés sur la périphérie d'un disque métallique, caractérisée en ce que lesdits segments ont été obtenus par le procédé précédent.

[0018] L'invention a également pour objet un fil de coupe du type comportant des perles diamantées enfilées sur un câble, caractérisé en ce que lesdites perles ont été obtenues par le procédé précédent.

[0019] Comme on l'aura compris, l'invention repose sur l'utilisation d'une poudre préalliée de composition précise, à base de fer, cobalt et cuivre. Il s'avère que cette poudre, qui ne met pas en oeuvre d'éléments très coûteux dans des proportions élevées, permet de réaliser des outils de coupe diamantés (scies et perles) très performants par simple frittage naturel, donc par un procédé économique et pouvant être exécuté avec une productivité élevée.

[0020] Un procédé d'obtention de la poudre, permettant d'obtenir à partir de ladite poudre des produits frittés de caractéristiques particulièrement élevées, est aussi proposé.

[0021] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit.

[0022] La poudre préalliée selon l'invention doit notamment répondre aux impératifs suivants.

[0023] La densité relative des pièces crues obtenues avec elle doit être d'au moins 60% pour une pression maximale à froid de 700MPa.

[0024] Elle doit de préférence être facilement granulable dans la fraction granulométrique comprise entre 63 et 450 μm qui est la mieux adaptée pour le remplissage des moules de compression à froid en acier, destinés à la fabrication de perles pour fils diamantés.

[0025] Après frittage libre à 850-1100°C dans un four à défilement (pour une production continue) ou dans un four statique (pour une production par lots), la densité relative de la pièce obtenue doit pouvoir être de préférence d'au moins 97%.

[0026] La poudre doit pouvoir être utilisée pour fabriquer des pièces dont la dureté après frittage serait d'au moins 220 HB, afin qu'elles soient utilisables pour la découpe du granite.

[0027] Il est apparu que ces objectifs, ainsi que ceux précédemment exprimés, sont atteints, selon l'invention, à l'aide d'une poudre préalliée possédant les caractéristiques suivantes.

[0028] Sa composition est (en pourcentages pondéraux) :

- Fe = 48 - 52 %
- Co = 14 - 19 %
- Cu = 32 - 37 %
- O ≤ 1,2 %

le reste étant des impuretés résultant de sa fabrication.

[0029] Le diamètre Fisher moyen des particules (mesuré selon la norme 150 10070 par détermination de la surface spécifique d'enveloppe à partir de la mesure de la perméabilité à l'air d'un lit de poudre dans des conditions d'écoulement permanent) est de préférence de 1 à 3 μm.

[0030] Sa densité théorique typique est de préférence de 8,4 g/cm^3.

[0031] Le rapport entre les teneurs en fer et cobalt est délibérément ajusté de manière à éviter de former une phase α' dure et fragilisante, qui se forme lorsque le rapport massique Fe/(Fe + Co) est compris entre 30 et 70 %. Selon

l'invention, ce rapport est compris entre 72 et 78 %, et la phase α' est donc évitée.

[0032] La quantité de cuivre ajoutée est celle qui est suffisante pour procurer un bon frittage.

[0033] La teneur en oxygène est maintenue à 1,2 % au maximum pour éviter la présence d'oxydes qui ne seraient pas réduits en totalité par l'hydrogène lors du frittage naturel. De tels oxydes non réduits diminueraient la frittabilité des pièces crues, provoqueraient des hétérogénéités dans les structures des pièces frittées, augmenteraient la dureté, donc la fragilité des pièces et réagiraient avec les diamants en les détruisant au moins en surface. On diminuerait ainsi les performances de coupe des outils.

[0034] Cette poudre peut être obtenue notamment de deux manières différentes.

[0035] Selon un premier mode d'obtention, on prépare directement par la voie hydrométallurgique classique une poudre possédant les caractéristiques de composition et de morphologie visées.

[0036] Cette voie hydrométallurgique consiste à réaliser d'abord des hydroxydes métalliques par précipitation à la soude d'un mélange de chlorures de métaux selon la réaction :

$$x\ CuCl_2 + y\ FeCl_3 + z\ CoCl_2 + (2 + t)\ NaOH \rightarrow Cu_x\ Fe_y\ Co_z\ (OH)_2 + 2\ NaCl + t\ NaOH,$$

avec x + y + z = 1, et t étant le taux de NaOH en excès par rapport à la stoechiométrie. x, y et z sont dans des rapports correspondant aux rapports atomiques que l'on désire retrouver sur la poudre finale entre les teneurs respectives en Cu, Fe, Co.

[0037] On réalise ensuite une séparation solide-liquide, suivie d'un lavage du gâteau d'hydroxyde à l'eau déminéralisée pour éliminer le NaCl. Puis on passe le gâteau dans un sécheur afin d'obtenir une poudre d'hydroxydes co-précipités, avec une teneur en eau résiduelle de quelques %.

[0038] Puis la poudre d'hydroxyde est réduite, afin d'être transformée en poudre métallique préalliée. Cette réduction est de préférence effectuée dans un four à défilement et sous H_2 selon :

$$Cu_x\ Fe_y\ Co_z\ (OH) + H_2 \rightarrow Cu_x + Fe_y + Co_z + H_2O.$$

[0039] Après réduction, la poudre pré-alliée est broyée sous gaz inerte dans un broyeur, puis tamisée à 90 μm.

[0040] Selon un deuxième mode d'obtention, on réalise la poudre selon l'invention en mélangeant deux poudres de compositions différentes, obtenues séparément elles aussi par hydrométallurgie. Le tableau 1 présente les compositions des deux poudres à utiliser :

Tableau 1 : caractéristiques des poudres I et II utilisées.

Elément	Poudre I	Poudre II
Fer (%)	27-32	75-80
Cobalt (%)	24-28	$\leq$ 5
Cuivre (%)	42 - 47	17-22
Oxygène (%)	$\leq$ 1	$\leq$ 1
$\varnothing$Fis (μm) préféré	0,8 - 1,5	3,0 - 4,0
$\varnothing$Fis (μm) préféré du mélange	1 - 3	

[0041] De façon surprenante, comme on le verra, on obtient lors du frittage des résultats meilleurs à plusieurs points de vue lorsqu'on réalise la poudre selon l'invention en mélangeant ces deux poudres I et II, dans des proportions telles que l'on obtient globalement une poudre ayant les caractéristiques spécifiées, que quand on utilise une poudre obtenue directement par un procédé hydrométallurgique selon le premier mode d'obtention décrit.

[0042] De manière générale, un mélange des poudres I et II dans des proportions relatives de 60 - 40 % en poids environ permet de fabriquer la poudre selon l'invention.

[0043] Après l'obtention de la poudre selon l'invention, celle-ci peut être utilisée directement, ou mise sous forme de granulés par un procédé classique que l'on va à présent décrire. Ces granulés peuvent ensuite servir à fabriquer des outils diamantés spécifiques, tels que des fils diamantés et des segments diamantés de faible épaisseur.

[0044] La poudre préalliée à granuler est mélangée à une poudre de liant organique à raison de 2 à 3 % en poids de la quantité de poudre à granuler et à un solvant organique, dans un granulateur à fort cisaillement. Après l'étape de granulation, le solvant est retiré par évaporation.

[0045] Enfin les granulés sont tamisés en continu sur des tamis vibrants comportant deux toiles superposées, d'ouvertures de mailles différentes (450 μm pour la première, 63 μm pour la deuxième par exemple). On sélectionne ainsi la

fraction de diamètre compris entre 63 μm et 450 μm. Les granulés plus fins et plus grossiers sont recyclés lors de l'opération de granulation suivante.

[0046] Il est également conseillé d'ajouter à la poudre un ou des additifs permettant d'augmenter la dureté des pièces frittées. Des additifs classiques connus à cet effet, tels que le carbure de tungstène, se sont avérés inopérants dans le cadre de l'invention, car ils diminuaient la densification lors du frittage, donc la dureté des pièces, résultat inverse de ce qui était recherché. Il s'avère que le carbure de tungstène est insoluble dans la poudre selon l'invention et ne se lie donc pas métallurgiquement à la matrice métallique. En revanche, il s'avère que le phosphure de fer permet d'obtenir des résultats remarquables de ce point de vue ; les phosphures de nickel, de cuivre et de cobalt sont également intéressants.

[0047] On a réalisé des essais de frittage naturel de poudres selon l'invention, qui ont démontré la supériorité des poudres obtenus par un mélange des poudres I et II décrites plus haut sur les poudres obtenues directement par un unique traitement hydrométallurgique.

[0048] La poudre obtenue directement (« poudre directe ») a été préparée par le procédé hydrométallurgique précédemment décrit, c'est-à-dire par addition de NaOH à un mélange de chlorures de Co et Fe, séchage de l'hydroxyde ainsi obtenu en sécheur microniseur, réduction à 660°C et broyage dans un broyeur à jet d'azote. Sa composition était Fe = 48,8 % ; Co = 16,0 %; Cu = 34,4 % ; O = 0,8 %. Son diamètre Fisher était de 1,3 μm.

[0049] La poudre obtenue par mélange (« poudre mélange ») l'a été dans un mélangeur mis préalablement sous CO_2, à partir de 60 % de poudre I et 40 % de poudre II, ces poudres ayant été préalablement préparées séparément par hydrométallurgie. L'opération de mélange a duré 50 minutes. La poudre qui en a résulté avait la composition : Fe = 49,1 % ; Co = 16,0 % ; Cu = 34,4 % ; O = 0,6 %. Son diamètre Fisher était de 1,74 μm.

[0050] Les poudres « directe » et « mélange » ont ensuite été comprimées à 200MPa , afin de réaliser des pièces de type PS 21, dont on a calculé la densité à cru à partir de leur cotes et de leur poids. La poudre directe avait une densité égale à 58,0 % de la densité théorique, la poudre mélange une densité égale à 55,2 % de sa densité théorique.

[0051] On rappelle que, conventionnellement, les pièces PS21 sont des pièces parallélépipédiques obtenues par compression à froid sous 200 MPa de 6 g de poudre dans une matrice en acier de dimensions 24,48 x 7,97 mm. La hauteur de la pièce crue obtenue dépend de la compressibilité de la poudre, et est généralement de l'ordre de 5 à 6 mm.

[0052] Puis on a procédé au frittage dans un four de laboratoire statique sous H_2 à des températures allant de 850 à 1000°C environ. Dans tous les cas, la vitesse de montée en température était de 150°C/h, le palier à la température de frittage était de 1h et le refroidissement a été naturel, durant environ une nuit. On a mesuré sur les pièces frittées leur densité en % de la valeur théorique (8,35g/cm^3), leur dureté HB et leur dureté HRB. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : résultats du frittage de poudres directe et mélange.

Température de frittage (°C)	% densité théorique		Dureté HB		Dureté HRB	
	Poudre directe	Poudre mélange	Poudre directe	Poudre mélange	Poudre directe	Poudre mélange
842	95,2	98,0	146	164	82,7	92,6
907	96,9	98,2	152	187	79,7	88,8
958	97,4	98,1	144	179	81,4	87,0
1007	98,4	98,3	153	170	83,2	88,0

[0053] Les résultats d'essais montrent que la poudre directe présente une meilleure compressibilité à froid que la poudre mélange. Elle sera donc la plus facile des deux à mettre en forme avant le frittage.

[0054] En revanche, la poudre mélange présente la meilleure densification au frittage et la meilleure dureté après frittage.

[0055] On a réalisé des essais semblables sur des poudres directe et mélange auxquelles, avant le frittage, on a ajouté du phosphure de fer à 10% en masse de P fourni par la société BASF. Le mélange a eu lieu dans un mélangeur Gericke sous CO_2 pendant 50 min, à raison de 85% de poudre et 15% de FeP (% en masse).

[0056] On a réalisé des essais de compression à froid dans les mêmes conditions que précédemment. On a trouvé que la poudre directe additivée au FeP avait une densité égale à 59,1 % de la densité théorique et la poudre mélange une densité égale à 53,1 % de sa densité théorique.

[0057] On a ensuite procédé au frittage de ces poudres, dans les mêmes conditions que précédemment, et mesuré les densités et duretés HB et HRB des pièces obtenues. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3 : résultats du frittage des poudres directe et mélange additivées au FeP.

Température de frittage (°C)	% densité théorique		Dureté HB		Dureté HRB	
	Poudre directe + FeP	Poudre mélange + FeP	Poudre directe + FeP	Poudre mélange + FeP	Poudre directe + FeP	Poudre mélange + FeP
860	96,7	98,3	204	225	94,8	97,4
907	97,1	98,4	213	224	97,5	98,9
957	97,8	98,5	213	225	96,6	98,9
1007	98,0	98,7	205	224	95,4	98,4

[0058] La hiérarchie des performances entre les poudres directe et mélange additivées au FeP est la même que pour les poudres pures (non additivées). La poudre mélange présente les meilleurs résultats après frittage.

[0059] L'additivation permet d'obtenir des pièces frittées ayant une dureté sensiblement plus élevée que celle des pièces obtenues dans les mêmes conditions à partir de poudres non additivées, comme on le voit en comparant les résultats des tableaux 2 et 3.

[0060] A titre indicatif, une poudre selon l'invention à laquelle on ajouterait du FeP à raison de 85 % de poudre et 15 % de FeP se retrouverait avec approximativement les caractéristiques suivantes :

- densité théorique typique 8,21 g/cm^3
- Fe = 54 - 58 %
- Co=12-16%
- Cu = 27 - 31 %
- P=1-2%
- O $\leq$ 1,5 %
- $\varnothing$ Fisher = 2-5 μm.

[0061] On a également réalisé des essais de frittage sur une poudre mélange additivée par un phosphure de Ni contenant 8,8 % en masse de P, à raison de 85 % de poudre mélange et 15 % de NiP. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4 : résultats du frittage de la poudre mélange additivée au NiP.

Température de frittage (°C)	% densité théorique	Dureté HB	Dureté HRB
856	96,7	258	102,4
907	97,8	280	104,9
954	98,1	300	106
1002	98,1	305	106,2

[0062] L'additivation au NiP dans les conditions qui ont été dites procure donc également des résultats remarquables en termes de densité et de dureté des pièces frittées.

[0063] A titre indicatif une poudre selon l'invention à laquelle on ajouterait du NiP à raison de 85 % de poudre et 15 % de NiP aurait approximativement les caractéristiques suivantes :

- densité théorique typique 8,37 g/cm^3
- Fe = 40 - 44 %
- Co= 11 -17%
- Cu = 27 - 31 %
- Ni = 13- 15 %
- P=1-2%
- O $\leq$ 1,5 %
- $\varnothing$ Fisher 1 -4 μm

[0064] L'additivation peut aussi être effectuée à l'aide de phosphure de cuivre ou de cobalt. Egalement, on peut utiliser

un mélange d'au moins deux parmi les phosphures de fer, nickel, cuivre et cobalt, ou un phosphure mixte d'au moins deux de ces métaux.

[0065] Des tests de coupe de granite effectués avec des pièces réalisées à l'aide de poudres selon l'invention et d'une poudre de référence ont donné les résultats suivants.

[0066] On a réalisé des essais de coupe de granite avec des scies diamantées de diamètre 500 mm dont les segments de coupe ont été réalisés par frittage naturel, en utilisant pour fabriquer les segments :

- une poudre de référence connue dans l'art antérieur (Cobalite® CNF) de composition (pourcentages massiques) : Co = 0 % ; Cu = 26 % ; Fe = 68,4 % ; Ni = 0 %; Sn = 3 %; W = 2 %; Y_2O_3 = 0,6 %
- la poudre selon l'invention additivée de FeP (85 % - 15 %) telle que précédemment décrite.

[0067] Les deux poudres ont servi à la fabrication de segments diamantés formant la denture des scies. Ces segments étaient du type « segments sandwich », c'est-à-dire qu'ils avaient une concentration en diamants plus importante à leur périphérie (1,1 carat/cm^3 de segment) qu'à leur centre (0,8 carat/cm^3 de segment). On a utilisé des diamants standard et des diamants revêtus de titane. Ce type de segments a été choisi car ils sont particulièrement complexes et coûteux à réaliser par le procédé classique de pressage à chaud dans des moules en graphite.

[0068] Les segments réalisés avec la poudre de référence et avec la poudre de l'invention ont été frittés par frittage naturel dans un four à défilement à 940°C pour la poudre de l'invention et 980°C pour la poudre de référence, puis brasés sur des disques d'acier de diamètre 500 mm pour constituer les scies. On a ensuite découpé des granites de différentes catégories avec des scies. Pour chaque type de poudre, trois types de mélanges de diamants ont été testés, réalisés à partir de diamants de la Société ELEMENT SIX dont on indiquera les références.

[0069] Après chaque essai de coupe on a calculé la vitesse de coupe (en cm^2 de granite coupé par minute) et la durée de vie de la scie (en m^2 de granite coupé par mm de hauteur de segment). Plus ces valeurs sont élevées, meilleure est la qualité de la scie.

[0070] En utilisant un mélange de diamants SDB VB 40 à 50 mesh (30 %) et SDB LBW 50 à 60 mesh (70 %), les résultats ont été les suivants :

La scie de référence avait une durée de vie de 4,4 m^2/mm et une vitesse de coupe de 520 cm^2/min).

[0071] La scie de l'invention avait une durée de vie de 4,8 m^2/mm et une vitesse de coupe de 620 cm^2/min.

[0072] En utilisant un mélange de diamants SDB VB 30 à 40 mesh (10 %), SDB VB 40 à 50 mesh (40%) et SDB LBW 50 à 60 mesh (50 %) les résultats ont été les suivants.

[0073] La scie de référence s'est avérée incapable de découper le granite.

[0074] La scie de l'invention avait une durée de vie de 3 m^2/mm et une vitesse de coupe de 620 cm^2/min.

[0075] En utilisant un mélange de diamants SDB VB 30 à 40 mesh (10 %), SDB TMF 40 à 50 mesh (40 %), et SDB TMF 50 à 60 mesh (50 %) les résultats ont été les suivants (les diamants de type TMF sont revêtus de titane).

[0076] La scie de référence avait une durée de vie de 4,1 m^2/mm et une vitesse de coupe de 600 cm^2/min.

[0077] La scie de l'invention avait une durée de vie de 6,7 m^2/mm et une vitesse de coupe de 900cm^2/min.

[0078] Les résultats d'essais des scies de l'invention sont donc excellents en valeur absolue, et systématiquement meilleurs à tout point de vue que ceux des scies de référence. Le procédé de fabrication des segments de scie de l'invention, couplant un frittage naturel des segments avec une composition précise de la poudre préalliée utilisée, donne donc des résultats satisfaisants pour un prix de revient très modéré par rapport aux procédés connus utilisant des moules.

[0079] On a également vérifié que la poudre selon l'invention se prêtait bien à la fabrication de perles diamantées utilisables pour la fabrication de fils de coupe pour la coupe du granite, qui sont l'application privilégié envisagée pour l'invention.

[0080] Ces perles avaient des diamètres extérieurs de 7,2 mm (perles destinées à des machines multi-fils) et 11 mm (perles destinées à des machines mono-fil) et ont été fabriquées par le procédé suivant :

- fabrication de granulés par le procédé précédemment décrit, à partir d'une poudre selon l'invention additivée de FeP (85 % / 15 %) ;
- mélange des granulés avec des diamants standard ou revêtus de titane selon les essais ;
- compression à froid du mélange granulés/diamants, procurant une densité des pièces crues d'environ 65 % de la densité théorique ;
- élimination du liant de granulation à 590°C ;
- frittage à 900°C ;
- brasage à 900°C à l'aide d'une brasure contenant 72 % d'Ag et 28 % de Cu pour assurer un accrochage suffisant sur le fourreau d'acier qui sert de support.

[0081] Les opérations de déliantage, frittage et brasage ont été réalisées dans un four à défilement sous H_2.

[0082] Les perles obtenues ont été enfilées sur des câbles d'acier à raison de 37 perles/mètre linéaire, puis l'ensemble a été plastifié pour le rigidifier.

[0083] Les fils ont été testés sur différentes machines pour la coupe de granites variés. Les résultats des essais sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5 : résultats des essais réalisés sur des fils de coupe (perles réalisées à partir de poudre selon l'invention additivée de FeP).

	Diamants standards ou revêtus titane	Diamants standards	Diamants revêtus titane
∅ extérieur initial	7,2 mm	11 mm	11 mm
∅ extérieur final	5,3 mm	8,6 mm	8,4 mm
∅ extérieur support d'acier	5,0 mm	8 mm	8 mm
Vitesse de coupe	0,9 à 1,1 m^2/h	0,8 m^2/h	0,8 m^2/h
Durée de vie	10,3 m^2/m linéaire	14 m^2/m linéaire	36 m^2/m linéaire

[0084] Ces résultats sont tout à fait satisfaisants, et montrent que l'invention permet de réaliser des perles diamantées performantes, pour un prix de revient sensiblement plus bas que par les procédés classiques. A titre de comparaison, la durée de vie des fils habituels, utilisant des diamants revêtus de titane, est de l'ordre de 28 m^2/m linéaire.

[0085] De manière générale, la poudre selon l'invention, utilisée pure, présente une bonne compressibilité à froid et se densifie très correctement dès 900°C (97 % de sa densité théorique), en particulier lorsqu'elle est obtenue par mélange des poudres I et II telles que précédemment définies. La dureté obtenue après frittage peut être considérée comme insuffisante pour la découpe du granite, mais serait suffisante pour la découpe de marbre. Mais l'addition de 15 % de phosphure de fer ou de nickel permet d'augmenter la densification et la dureté des pièces frittées d'une manière qui les rend parfaitement adaptées à la découpe du granite.

[0086] A titre de comparaison, afin de montrer que l'invention nécessite l'utilisation d'une poudre préalliée ou d'un mélange de telles poudres pour l'obtention des résultats recherchés, on a effectué les essais suivants.

[0087] On a préparé un mélange dit « mélange 1 » sous CO_2 pendant 50min, à partir de poudres de Fe, Co et Cu commerciales, comme indiqué dans le tableau 6 :

Tableau 6 : caractéristiques du mélange 1

Elément	**Granulométrie Fisher moyenne ØFis (μm)**	**Pourcentages pondéraux**
Fer (%),	4	50
Cobalt (%)	1,5	15
Cuivre (%)	3	35
Oxygène (%)	-	0,8
∅Fis (μm) du Mélange 1	-	3,46

[0088] Les pourcentages pondéraux des métaux sont exprimés hors oxygène contenu.

[0089] Cette composition est dans le milieu de la fourchette de la poudre pré-alliée selon l'invention.

[0090] A 85 % en masse de ce mélange, on a rajouté (selon le même protocole que précédemment) 15 % de phosphure de fer FeP 10% de BASF, de même qualité que celui des essais mentionnés précédemment. La composition de ce Mélange 2 est alors (tableau 7) :

Tableau 7 : composition du mélange 2

Elément	**Pourcentages pondéraux**
Fer (%)	56
Cobalt (%)	12,75
Cuivre (%)	29,75

(suite)

Elément	Pourcentages pondéraux
Phosphore	1,5
Oxygène (%)	0,95
∅Fis (μm) du Mélange 2	2,99

[0091] Les pourcentages pondéraux des métaux et du phosphore sont exprimés hors oxygène contenu.

[0092] Pour les deux mélanges, on a comprimé sous 200 MPa, des pièces de type PS21.

[0093] La densité à cru moyenne des pièces, calculée à partir des cotes et du poids était (tableau 8):

Tableau 8 : Pourcentages des densités théoriques des pièces crues

	Mélange 1	Mélange 2
% densité théorique des pièces crues	64,4 %	62,1 %

[0094] Ces pièces crues sont ensuite frittées à 850, 900, 950 et 1000°C. Sur ces pièces, on a mesuré leur densité en % de la densité théorique, leur dureté HB et leur dureté HRB, selon le protocole décrit précédemment pour les pièces réalisées selon l'invention.

[0095] Après frittage on a obtenu les résultats suivants (tableaux 9 et 10)

Tableau 9 : Résultats de frittage du mélange 1.

Température de frittage (°C)	% Densité théorique	Dureté HB	Dureté HRB
850	91.5	99	53.6
900	91.3	117	66.8
950	89.1	96	51.8
1000	88.6	94	51.5

Tableau 10 : Résultats de frittage du mélange 2.

Température de frittage (°C)	% Densité théorique	Dureté HB	Dureté HRB
850	92.6	136	75.3
900	93.8	177	87.4
950	97.2	202	93.1
1000	98.4	213	95.8

[0096] L'ensemble des résultats montre que ces deux mélanges de poudres commerciales de métaux, en comparaison avec les poudres pré-alliées selon l'invention de compositions comparables, présentent :

- une granulométrie très semblable
- une meilleure compressibilité à froid
- une densification après frittage nettement moins bonne et des duretés HB et HRB plus faibles
- une structure des pièces frittées nettement plus grossière du fait de la forte granulométrie initiale des constituants.

[0097] Dans ces conditions :

- les outils diamantés réalisés à partir de ces mélanges de poudres commerciales de métaux auront une plus faible rétention des diamants (c'est-à-dire un accrochage moindre des diamants dans la matrice métallique), du fait entre autres de leur forte porosité ;
- cela entraînera des performances des outils (vitesse de coupe et durée de vie) nettement inférieures à celles de la

poudre pré-alliée (pure ou additivée de phosphure de fer) selon l'invention, à composition et granulométrie comparables.

[0098] La poudre selon l'invention, en particulier dans sa version additivée, est facilement granulable, ce qui permet de réaliser des segments de faible épaisseur et des fils diamantés par des procédés peu onéreux. Elle est facilement frittable en présence de diamants, que ce soit en four statique ou en four à défilement, tant à l'état de poudre qu'à l'état de granulés. Elle répond donc très bien aux problèmes posés.

[0099] Bien entendu, la poudre selon l'invention serait également utilisable avec profit pour fabriquer des outils de coupe par des procédés différents de ceux décrits.

Revendications

1. Poudre métallique préalliée, notamment pour la fabrication d'outils de coupe par frittage, **caractérisée en ce que** sa composition en pourcentages pondéraux est :

   * Fe = 48 - 52 %
   * Co = 14-19%
   * Cu = 32 - 37 %
   * O $\leq$ 1,2 %

   le reste étant des impuretés résultant de sa fabrication.

2. Poudre métallique préalliée selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le diamètre Fisher de ses particules est de 1 à 3 μm.

3. Poudre métallique préalliée, **caractérisée en ce qu'**elle est constituée par un mélange d'une poudre selon la revendication 1 ou 2 et d'au moins un additif d'aide au frittage à raison de 80 à 90 % en poids de poudre et 10 à 20 % en poids d'additif.

4. Poudre métallique préalliée selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** l'additif d'aide au frittage est un phosphure de fer, de nickel, de cuivre ou de cobalt, ou un mélange d'au moins deux de ces phosphures, ou un phosphure mixte d'au moins deux de ces métaux.

5. Poudre métallique préalliée selon l'une des revendications 1 à 4 **caractérisée en ce qu'**elle est obtenue par mélange d'une première poudre et d'une seconde poudre, et d'un additif de frittage éventuel, lesdites première et seconde poudres ayant les caractéristiques respectives :

   - pour la première poudre

     * Fe = 27 - 32 %
     * Co = 24 - 28 %
     * Cu = 42 - 47 %
     * O $\leq$ 1 %

   le reste étant des impuretés résultant de sa fabrication
   - pour la seconde poudre

     * Fe = 75 - 80 %
     * Co $\leq$ 5 %
     * Cu = 17 - 22 %
     * O $\leq$ 1 %

   le reste étant des impuretés résultant de sa fabrication.

6. Poudre métallique préalliée selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le diamètre Fisher des particules de la première poudre est de 0,8 à 1,5 μm, **en ce que** le diamètre Fisher des particules de la seconde poudre est de 3,0 à 4,0 μm, et **en ce que** le diamètre Fisher de la poudre obtenue après mélange est de 1 à 3 μm.

7. Procédé de fabrication d'un outil de coupe diamanté, comportant une étape de mélange d'une poudre métallique préalliée et de diamants, une étape de compression à froid du mélange et une étape de frittage dudit mélange comprimé, **caractérisé en ce que** ladite poudre métallique est du type selon l'une des revendications 1 à 6.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le frittage est un frittage naturel.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** ledit outil est un segment de coupe pour scie diamantée.

10. Procédé selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** ledit outil est une perle diamantée pour fil de coupe.

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, **caractérisé en ce que** ladite poudre est du type selon la revendication 5 ou 6.

12. Scie diamantée du type comportant des segments de coupe fixés sur la périphérie d'un disque métallique, **caractérisée en ce que** lesdits segments ont été obtenus par le procédé selon la revendication 9.

13. Fil de coupe du type comportant des perles diamantées enfilées sur un câble, **caractérisé en ce que** lesdites perles ont été obtenues par le procédé selon la revendication 10.

Patentansprüche

1. Vorlegiertes Metallpulver für die Herstellung von Schneidwerkzeugen durch Sintern, **dadurch gekennzeichnet, dass** seine Zusammensetzung in Gewichtsprozenten folgende ist:

    * Fe =48-52%
    * Co = 14 - 19%
    * Cu = 32 - 37%
    * O $\leq$ 1,2%

    wobei der Rest Verunreinigungen sind, die aus seiner Herstellung resultieren.

2. Vorlegiertes Metallpulver nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Fisher-Durchmesser seiner Partikel 1 bis 3 μm beträgt.

3. Vorlegiertes Metallpulver, **dadurch gekennzeichnet, dass** es aus einer Mischung eines Pulvers nach Anspruch 1 oder 2 und mindestens einem Sinterhilfsadditiv im Verhältnis von 80 bis 90 Gew.-% an Pulver und 10 bis 20 Gew.-% Additiv gebildet ist.

4. Vorlegiertes Metallpulver nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sinterhilfsadditiv ein Eisen-, Nickel-, Kupfer- oder Kobaltphosphid oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Phosphide oder ein aus mindestens zwei dieser Metalle gemischtes Phosphid ist.

5. Vorlegiertes Metallpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es durch eine Mischung eines ersten Pulvers und eines zweiten Pulvers und gegebenenfalls eines Sinteradditivs erhalten wird, wobei das erste und das zweite Pulver die jeweiligen Eigenschaften aufweisen:

    - für das erste Pulver

        * Fe =27-32%
        * Co = 24 - 28%
        * Cu =42 - 47%
        * O $\leq$ 1%

    wobei der Rest aus seiner Herstellung resultierende Verunreinigungen sind,
    - für das zweite Pulver

        * Fe = 75 - 80%

* Co = ≤ 5%
* Cu = 17 - 22%
* O ≤ 1%

wobei der Rest aus seiner Herstellung resultierende Verunreinigungen sind.

6. Vorlegiertes Metallpulver nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Fisher-Durchmesser der Partikel des ersten Pulvers 0,8 bis 1,5 μm beträgt, dass der Fisher-Durchmesser der Partikel des zweiten Pulvers 3,0 bis 4,0 μm beträgt und dass der Fischer-Durchmesser des nach der Mischung erhaltenen Pulvers 1 bis 3 μm beträgt.

7. Herstellungsverfahren eines Diamantschneidwerkzeugs, das einen Schritt des Mischens eines vorlegierten Metallpulvers und von Diamant, einen Schritt des Kaltverpressens der Mischung und einen Schritt des Sinterns der komprimierten Mischung aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallpulver von der Art nach einem der Ansprüche 1 bis 6 ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sintern ein natürliches Sintern ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Werkzeug ein Schneidsegment für eine Diamantsäge ist.

10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Werkzeug eine Diamantperle für einen Schneiddraht ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulver von der Art nach dem Anspruch 5 oder 6 ist.

12. Diamantsäge einer solchen Art, die an dem Umfang einer Metallscheibe befestigte Schneidsegmente aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Segmente durch das Verfahren nach Anspruch 9 erhalten wurden.

13. Schneiddraht einer solchen Art, die auf ein Kabel aufgefädelte Diamantperlen aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Perlen durch das Verfahren nach Anspruch 10 erhalten wurden.

Claims

1. Prealloyed metal powder, especially for the production of cutting tools by sintering, **characterised in that** its composition, in percent by weight, is:

   * Fe = from 48 to 52%
   * Co = from 14 to 19%
   * Cu = from 32 to 37%
   * O ≤ 1.2%,

   the remainder being impurities resulting from its production.

2. Prealloyed metal powder according to claim 1, **characterised in that** the Fisher diameter of its particles is from 1 to 3 μm.

3. Prealloyed metal powder, **characterised in that** it is constituted by a mixture of a powder according to claim 1 or 2 and at least one sintering aid additive, in a ratio of from 80 to 90% by weight of powder and from 10 to 20% by weight of additive.

4. Prealloyed metal powder according to claim 3, **characterised in that** the sintering aid additive is an iron, nickel, copper or cobalt phosphide, or a mixture of at least two of those phosphides, or a mixed phosphide of at least two of those metals.

5. Prealloyed metal powder according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** it is obtained by mixing a first powder and a second powder, and optionally a sintering aid additive, said first and second powders having the

respective characteristics:

- for the first powder

  * Fe = from 27 to 32%
  * Co = from 24 to 28%
  * Cu = from 42 to 47%
  * O ≤ 1%,

the remainder being impurities resulting from its production,
- for the second powder

  * Fe = from 75 to 80%
  * Co ≤ 5%
  * Cu = from 17 to 22%
  * O ≤ 1%,

the remainder being impurities resulting from its production.

6. Prealloyed metal powder according to claim 5, **characterised in that** the Fisher diameter of the particles of the first powder is from 0.8 to 1.5 μm, **in that** the Fisher diameter of the particles of the second powder is from 3.0 to 4.0 μm, and **in that** the Fisher diameter of the powder obtained after mixing is from 1 to 3 μm.

7. Process for the production of a diamond cutting tool, comprising a step in which a prealloyed metal powder and diamonds are mixed, a step in which the mixture is cold-pressed, and a step in which said compressed mixture is sintered, **characterised in that** said metal powder is of the type according to any one of claims 1 to 6.

8. Process according to claim 7, **characterised in that** the sintering is natural sintering.

9. Process according to claim 7 or 8, **characterised in that** said tool is a cutting segment for a diamond saw.

10. Process according to claim 7 or 8, **characterised in that** said tool is a diamond bead for a cutting wire.

11. Process according to any one of claims 7 to 10, **characterised in that** said powder is of the type according to claim 5 or 6.

12. Diamond saw of the type comprising cutting segments fixed to the periphery of a metal disc, **characterised in that** said segments have been obtained by the process according to claim 9.

13. Cutting wire of the type comprising diamond beads threaded onto a cable, **characterised in that** said beads have been obtained by the process according to claim 10.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Littérature non-brevet citée dans la description

- **AMARAL P M et al.** Evaluation of metallic binder systems used in diamond tools for stone cutting. *POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS & EXHIBITION (PM2004) EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOC SHREWSBURY,* 2004 **[0005]**