

(19)



(11)

EP 4 385 641 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
19.06.2024 Bulletin 2024/25

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
B22F 1/102 (2022.01) **B22F 3/22** (2006.01)
B22F 1/148 (2022.01) **H01F 1/055** (2006.01)
H01F 1/057 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **23217253.6**

(22) Date de dépôt: **15.12.2023**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(C-Sets disponibles)
B22F 1/102; B22F 1/148; B22F 3/225; B65D 81/00;
H01F 1/0552; H01F 1/0572; B22F 2998/10;
C22C 2202/02 (Cont.)

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(72) Inventeurs:
• **ROLERE, Sébastien**
38054 Grenoble cedex 09 (FR)
• **BIOUD, Thomas**
38054 Grenoble cedex 09 (FR)
• **LUCA, Sorana**
38054 Grenoble cedex 09 (FR)

(30) Priorité: **16.12.2022 FR 2213680**

(74) Mandataire: **Germain Maureau**
12, rue Boileau
69006 Lyon (FR)

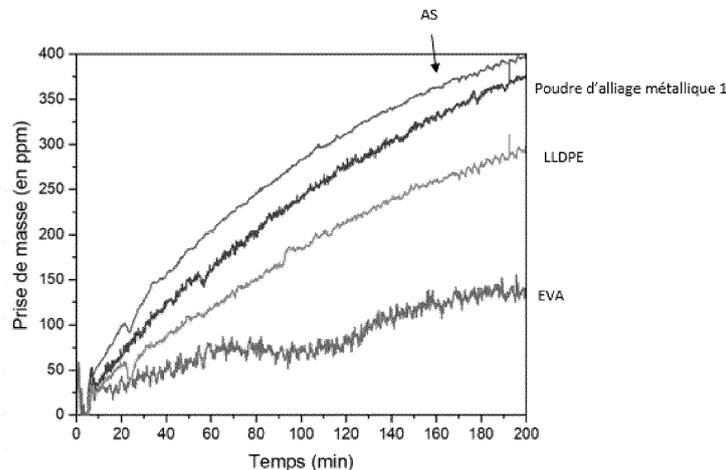
(71) Demandeur: **COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES**
75015 Paris (FR)

(54) **POUDRE D'ALLIAGE MÉTALLIQUE PROTÉGÉE**

(57) Poudre d'alliage métallique protégée (100) comprenant :
- une poudre d'alliage métallique (1) sensible à l'oxygène,
- un enrobant organique (2) formé d'au moins un matériau

organique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, l'enrobant organique (2) enveloppant la poudre d'alliage métallique (1) de sorte à empêcher l'oxydation de ladite poudre d'alliage métallique (1).

[Fig.2]



EP 4 385 641 A1

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(Cont.)

C-Sets

B22F 2998/10, B22F 3/225, B22F 3/1021

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine des poudres d'alliage métallique sensibles à l'oxygène et en particulier la protection de ces poudres d'alliages métalliques contre l'oxydation. Selon un second aspect, l'invention propose un procédé de stockage desdites poudres d'alliages métalliques.

[0002] Les poudres métalliques sensibles à l'oxygène, par exemple les poudres pyrophoriques, doivent être protégées de l'oxydation par un matériau inerte, notamment pour faciliter leur manipulation et leur stockage. En vue de leur utilisation ultérieure, lorsque ces poudres sont protégées par un enrobant, celui-ci doit être dégradé sans laisser de contamination organique durant la mise en oeuvre de la poudre d'alliage métallique à hautes températures. Aucun résidu contaminant susceptible de modifier les propriétés des poudres ne doit perdurer. Parmi les solutions disponibles à ce jour, l'une d'entre elles utilise un enrobage de substrats massifs métalliques par une composition de copolymère éthylène alcool vinylique (EVOH), peu perméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, combiné à une faible quantité de silanes pour augmenter l'hydrophobie de l'enrobage. Cette composition forme une protection efficace contre l'oxydation de substrats massifs métalliques. Toutefois, l'utilisation d'un tel enrobage pour protéger des poudres sensibles à l'oxydation, à la place de substrats massifs, conduirait à la pollution de la poudre d'alliage métallique par des atomes de silicium résiduels de la dégradation thermique de l'enrobant à haute température. Ces résidus de silicium sont susceptibles de modifier la composition de la poudre d'alliage et donc de modifier ses propriétés. Ainsi, contrairement à l'enrobage de substrats massifs, ces résidus auraient pour effet d'impacter la qualité du frittage réalisé ultérieurement sur ces poudres d'alliage métalliques contaminées.

[0003] Le même inconvénient est susceptible de se produire avec la poudre de l'alliage de NdFeB. Cet alliage métallique est un matériau pyrophorique et très sensible à la contamination en oxygène. Il est utilisé dans la réalisation d'aimants permanents, par exemple par un procédé PIM (acronyme anglo saxon de Powder Injection Molding), pour lesquels les performances magnétiques (rémanence et coercivité) sont fortement impactées par la présence de carbone ou d'oxygène résiduel. Il est donc important de proposer une protection efficace contre l'oxydation, qui ne laisse pas de résidus après sa dégradation par pyrolyse, à l'issue du de la réalisation des aimants permanents, avant l'étape de frittage de la poudre d'alliage métallique.

[0004] Un des buts de la présente invention est de pallier au moins l'un des inconvénients précités. A cet égard, la présente invention propose une poudre d'alliage métallique protégée comprenant :

- une poudre d'alliage métallique sensible à l'oxygène,

- un enrobant organique formé d'au moins un matériau organique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, l'enrobant organique enveloppant la poudre d'alliage métallique de sorte à empêcher l'oxydation de ladite poudre d'alliage métallique.

[0005] Ainsi enrobée, la poudre d'alliage métallique est efficacement protégée de l'oxydation car le contact avec l'oxygène de l'air ou la vapeur d'eau est évité. La poudre peut ainsi être manipulée ou stockée en toute sécurité dans une boîte à gant pendant au moins 1 mois, ou plusieurs heures sous air à température ambiante, avant son utilisation finale.

[0006] Selon une possibilité, la poudre d'alliage métallique est protégée par une protection, la protection étant destinée à être retirée sans laisser de contamination, par pyrolyse entre 100 et 700°C, en particulier entre 200 et 450°C, notamment par traitement thermique de pré-frittage, la poudre d'alliage métallique protégée comprenant une poudre d'alliage métallique sensible à l'oxygène, ladite protection étant constituée d'un enrobant organique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, l'enrobant organique enveloppant la poudre d'alliage métallique de sorte à empêcher l'oxydation de ladite poudre d'alliage métallique.

[0007] Selon une disposition, la poudre d'alliage métallique présente des grains d'une taille comprise entre 0,1 et 100 µm.

[0008] De manière concrète, la taille des grains de la poudre d'alliage métallique de NdFeB est d'environ 5 µm.

[0009] Selon une possibilité, l'enrobant organique est totalement constitué de matériau organique. Ainsi l'enrobant ne contient aucun élément inorganique susceptible de rester, même à l'état de trace, sur la poudre d'alliage après le retrait de l'enrobant organique. La contamination et les modifications des propriétés de la poudre d'alliage métallique sont alors évitées.

[0010] Selon une disposition, l'enrobant organique est thermiquement dégradé et sa dégradation génère un taux de résidus inférieur à 1000 ppm en carbone et de préférence inférieur à 500 ppm en carbone. Grâce à ces propriétés, l'enrobant organique peut être facilement retiré par simple pyrolyse à haute température, notamment dans une plage de température comprise entre 100°C et 700°C, sans affecter la poudre d'alliage métallique. Compte tenu de la nature organique de l'enrobant, les résidus sont principalement du carbone et de l'oxygène et l'invention permet avantageusement de limiter leur présence résiduelle sur la poudre d'alliage métallique. Après retrait de l'enrobant organique par pyrolyse, la composition de la poudre d'alliage métallique récupérée n'est pas modifiée et un frittage peut avoir lieu dans les conditions classiques sans observer aucune perturbation.

[0011] Selon une possibilité, la dégradation thermique de l'enrobant a lieu pendant l'étape de déliantage thermique des pièces vertes, constituées de l'ensemble poudre métallique enrobée et autres liants.

[0012] Selon une disposition, une rampe en température est appliquée avec une vitesse la plus faible possible, (par exemple +1 °C/min, voire en deçà), de la température ambiante jusqu'à une température maximale à laquelle la microstructure de la poudre risquerait d'être modifiée. Sur cette rampe, sont fixés des plateaux isothermes permettant de dégrader préférentiellement chacun des liants.

[0013] Lorsque l'enrobant est par exemple en EVOH ou l'EVA, un pallier entre 250 et 400°C est appliqué pour sa dégradation. Le mode de dégradation dépend ensuite de la nature de l'enrobant: par exemple hydrolyse des ramifications dans un premier temps et scission des chaînes de polyéthylène ensuite.

[0014] Selon une possibilité, l'enrobant organique est configuré de telle sorte que le taux d'oxygène est inférieur à 5000 ppm au sein de la poudre d'alliage métallique protégée et reste constant pendant plusieurs heures sous air à température ambiante. Ceci permet de garantir d'excellentes conditions de stockage et de manipulation de la poudre d'alliage métallique.

[0015] De manière concrète, l'enrobant organique présente un taux de transmission à l'oxygène (OTR) inférieur à $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, par exemple inférieur à $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ et un taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR) inférieur à $10 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$, par exemple inférieur à $5 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$.

[0016] L'expression 'taux de transmission de la vapeur d'eau' est également connue de l'homme de l'art sous l'expression WVTR, acronyme anglosaxon de Water Vapor Transmission Rate. De même, l'expression 'taux de transmission à l'oxygène' est également connue de l'homme de l'art sous l'expression OTR, acronyme anglosaxon de Oxygen Transmission Rate.

[0017] Selon une possibilité, l'enrobant organique présente une épaisseur comprise entre 10 nm et 100 µm. Cette fine épaisseur suffit à protéger la poudre d'alliage métallique. L'enrobant organique fourni donc une solution efficace, elle nécessite une faible quantité de matériau, elle est facilement mise en oeuvre et est peu coûteuse.

[0018] Selon une disposition, la poudre d'alliage métallique protégée se présente sous la forme d'une pluralité de granulats organiques, chacun des granulats organiques comprenant un ou plusieurs grains de la poudre d'alliage métallique. Le diamètre moyen des granulats organiques est compris entre 1 µm et quelques dizaines de millimètres, selon le nombre de grains de poudre qui y est enrobé. Le fait d'obtenir une poudre d'une granulométrie légèrement supérieure à celle de la poudre d'alliage métallique initiale permet d'utiliser les mêmes outils de manipulation que ceux traditionnellement utilisés pour la poudre sans l'enrobant organique et avec moins de précaution contre l'oxydation.

[0019] Selon une variante de mise en oeuvre de l'invention, l'enrobant organique présente une forme globale d'enveloppe scellée hermétiquement, l'enveloppe contenant l'ensemble de la poudre d'alliage métallique.

Par exemple, l'enrobant organique est utilisé sous forme de film conformé en enveloppe (ou sachet) hermétiquement scellée dans laquelle la poudre d'alliage métallique est ensachée. Ceci permet une manipulation et un stockage de la poudre d'alliage métallique facilités.

[0020] De manière concrète, le matériau organique comprend un polymère organique choisi parmi les copolymères d'éthylène alcool vinylique (EVOH), les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), et un mélange de ces copolymères. Comme on le verra par la suite, le polymère organique est mis en oeuvre par fusion, par dissolution dans un solvant ou sous la forme d'un film. Il n'est pas réticulé sur la poudre d'alliage métallique.

[0021] Par ailleurs, il est entendu que le taux d'alcool vinylique et d'acétate de vinyle respectivement dans les copolymères d'EVOH et d'EVA est choisi de sorte que ces derniers présentent un taux de transmission à l'oxygène (OTR) inférieur à $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, et un taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR) inférieur à $10 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$. Par exemple, le taux d'alcool vinylique et d'acétate de vinyle est compris entre 1 % et 60% mol.

[0022] Selon une possibilité, l'enrobant organique comprend en outre d'un matériau anti-oxydant de sorte à compléter la protection fournie par le matériau organique imperméable, la teneur en matériau anti-oxydant étant notamment inférieure à 5 % massique. Le matériau anti-oxydant est une matière organique et ne laisse pas de résidu suite à la pyrolyse. Il est choisi par exemple parmi de l'hydroxytoluène butylé (BHT), du 1-amino-4-methylpiperazine (AMP), du 5-Methyl-1H-Benzothiazole (5-mBTA), de l'Acide ascorbique (vitamine C), du 2-Mercaptobenzothiazole (2-MBT) et un mélange d'au moins deux de ces matériaux anti-oxydant.

[0023] Selon une disposition, l'enrobant organique comprend un matériau inhibiteur de corrosion de sorte à compléter la protection fournie par le matériau organique imperméable, la teneur en matériau inhibiteur de corrosion étant notamment inférieure à 5 % massique. Le matériau inhibiteur de corrosion est une matière organique, telle que des dérivés d'acide tannique, de l'alcool propargylique de l'ammonium quaternaire et des imidazolines, et ne laisse pas de résidu suite à une pyrolyse.

[0024] Selon une variante, l'enrobant organique comprend un matériau anti-oxydant et un matériau inhibiteur de corrosion tels que précédemment décrits.

[0025] Selon une réalisation particulière de l'invention la poudre d'alliage métallique est en NdFeB et/ou en SmCo.

[0026] Selon d'autres caractéristiques, la poudre d'alliage métallique protégée selon l'invention comporte une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes considérées seules ou en combinaison :

- Le rapport d'enrobant organique sur la poudre d'alliage métallique est compris entre 0,001 à 5% en poids, notamment entre 0,1 et 4% en poids.
- L'enrobant organique est uniquement formé de matériau(x) organique(s).

- L'enrobant organique est seulement constitué d'un matériau organique, d'un anti-oxydant et/ou d'un matériau inhibiteur de corrosion.
- L'enrobant organique est totalement inerte vis-à-vis de la poudre d'alliage métallique.
- L'enrobant organique est dépourvu de dérivés inorganiques, et notamment des dérivés de silicium, de sorte à ne pas impacter les propriétés de la poudre d'alliage métallique.
- L'enrobant organique est imperméable.
- Les matériaux organiques constitutifs de l'enrobant organique sont imperméables.
- La dégradation thermique de l'enrobant est obtenue par une étape pyrolyse, notamment pendant une étape de déliantage.
- L'étape de pyrolyse de dégradation thermique de l'enrobant, notamment une étape de pré-frittage, est réalisée à une température comprise entre 100°C et 700°C, par exemple entre 200°C et 450°C.

[0027] Selon un autre aspect, l'invention propose un procédé de stockage avant frittage d'une poudre d'alliage métallique sensible à l'oxygène, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- fournir une poudre d'alliage métallique sensible à l'oxygène,
- envelopper la poudre d'alliage métallique par un enrobant organique formé d'au moins un matériau organique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, de sorte à former une protection à ladite poudre d'alliage métallique et obtenir la poudre d'alliage métallique protégée telle que précédemment décrite
- stocker la poudre d'alliage métallique protégée pendant au moins un mois dans un environnement sous gaz inerte, telle qu'une boîte à gant, ou plusieurs heures sous air à température ambiante, et
- appliquer un traitement thermique à une température comprise entre 100°C et 700°C, de sorte à permettre la dégradation de l'enrobant organique et récupérer ladite poudre d'alliage métallique avec un taux de résidus provenant de la dégradation de l'enrobant organique inférieur à 1000 ppm de carbone, en vue du frittage de la poudre d'alliage métallique.

Ainsi, grâce au procédé de l'invention, il est possible de stocker en toute sécurité et sans dégradation de la poudre d'alliage métallique sensible à l'oxygène. Une fois le traitement thermique de pré frittage réalisée, la protection laisse très peu de résidu, ce qui garantit l'absence interférence sur le processus de frittage ultérieur et n'affecte pas les propriétés initiales de l'alliage métallique et ne dégrade pas ses performances dans l'application visée.

[0028] D'autres aspects, buts et avantages de la présente invention apparaîtront mieux à la lecture de la description suivante des différentes variantes de réalisation de celle-ci, données à titre d'exemple non limitatif et fait en référence aux dessins annexés. Les figures ne res-

pectent pas nécessairement l'échelle de tous les éléments représentés de sorte à améliorer leur lisibilité. Dans la suite de la description, par souci de simplification, des éléments identiques, similaires ou équivalents des différentes formes de réalisation portent les mêmes références numériques :

- [Fig.1] illustre de façon schématique une poudre d'alliage métallique protégée selon un premier mode de réalisation de l'invention.
- [Fig.2] illustre des courbes de cinétiques de prise de masse à 30°C de poudres métalliques protégées par différents enrobants.
- [Fig.3] illustre des courbes de cinétiques de prise de masse à 130°C de poudres métalliques protégées par différents enrobants.

[0029] Comme illustré sur la figure 1, une poudre d'alliage métallique 1, par exemple du NdFeB qui est pyrophorique et donc sensible à l'oxygène, est protégée par un enrobant organique 2 uniquement formé par un matériau organique imperméable à l'oxygène et la vapeur d'eau. Le matériau organique utilisé ici est un copolymère EVOH obtenu avec un taux d'alcool vinylique d'environ 60% de sorte à présenter un taux de transmission à l'oxygène (OTR) inférieur à $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ et un taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR) inférieur à $10 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$. Selon d'autres possibilités non visibles sur les figures, le matériau organique est choisi parmi l'éthylène-acétate de vinyle (EVA), l'éthylène alcool vinylique (EVOH) et un mélange de ces polymères.

[0030] Selon une autre variante de réalisation non illustrée, l'enrobant organique 2 est en outre formé d'un matériau anti-oxydant et/ou un matériau inhibiteur de corrosion de sorte à renforcer la protection de la poudre d'alliage métallique 1 contre l'oxydation. La concentration cumulée de ces deux matériaux anti-oxydant et inhibiteur de corrosion est au plus de 10 % massique.

[0031] L'enrobant organique 2 présente une épaisseur comprise entre 10 nm et 100 μm . Comme illustré, la poudre d'alliage métallique protégée 100 prend la forme de granulats organiques qui contiennent entre un et plusieurs grains de la poudre 1 de NdFeB. Les granulats organiques présentent un diamètre moyen compris entre un μm et plusieurs millimètres, selon le nombre de grains enrobés et la taille de chacun des grains. Ainsi, l'enrobant 2 enveloppe totalement le grain de poudre d'alliage métallique 1 ou quelques grains ensemble, dans chacun des granulats.

[0032] La poudre d'alliage métallique protégée 100 peut être obtenue par voie fondue. La voie fondue comprend tout d'abord le chauffage du matériau organique polymère à une température supérieure à sa température de fusion de sorte à le rendre fluide. La poudre d'alliage métallique 1 est ensuite ajoutée au fluide sous agitation, idéalement sous atmosphère inerte (argon, azote) de sorte à ne pas oxyder la poudre à cette étape. Le mélange est laissé revenir à température ambiante et la poudre

d'alliage métallique enrobée 100, formant des granulats est récupérée. La poudre d'alliage métallique 1 est alors efficacement protégée contre l'oxydation.

[0033] Selon un autre exemple de réalisation, l'enrobant organique 2 et la protection contre l'oxydation est obtenue par voie solvant. Le matériau organique (0,7 g de EVA) est dissout dans un solvant anhydre (150 ml de chloroforme) et la poudre d'alliage 1 (100g de NdFeB) y est ajoutée sous agitation, de préférence sous atmosphère inerte dans un ballon. L'agitation peut être réalisée par un évaporateur rotatif sous argon. Une fois un mélange homogène obtenu (quelques minutes), le solvant est évaporé par l'évaporateur. Cette particularité permet de réaliser des cycles de remplissage/pompage de l'évaporateur rotatif pour limiter la présence d'oxygène lors de l'enrobage. Une fois le solvant éliminé, l'enrobant organique 2 est fixé sur la poudre d'alliage métallique 1 et on obtient la poudre d'alliage métallique protégée 100 qui est alors stockée sous forme de granulats en boîte à gants, sous gaz inerte.

[0034] Afin de vérifier l'efficacité de la protection, des tests d'oxydation sont réalisés sur différentes poudres d'alliage métalliques protégées 100 à différentes températures. Les résultats des tests sont consignés sur les courbes des figures 2 et 3 ci-dessous.

[0035] Pour réaliser ces tests, la poudre d'alliage métallique protégée 100 est introduite dans un creuset adapté à l'analyse thermogravimétrique (ATG analyseur STA449F1 - Netzsch, Allemagne) en boîte à gants. La poudre 100 y est recouverte d'un solvant inerte vis à vis de l'enrobage et imperméable à l'air, tel que l'hexane. Le creuset est transporté jusqu'à l'ATG dans une bouteille imperméable. Le creuset est introduit dans l'ATG, le solvant protégeant la poudre de l'oxydation lors de la transition entre la bouteille et le four de l'ATG. Le vide est fait dans le four jusqu'à évaporation complète du solvant. Le four est ensuite rempli d'argon et régulé à la température désirée. Une fois la balance stabilisée, une partie de l'argon est remplacée par de l'air, ce qui permet de suivre l'oxydation de la poudre, à la température sélectionnée pour les tests. Un premier test est réalisé à 30°C pour comparer l'efficacité de différents enrobants pendant le stockage de la poudre à l'air libre (ou entre deux étapes du procédé PIM) et un second test est réalisé à 130°C pour comparer l'efficacité de différents enrobants aux températures de préparation du mélange « poudres inorganiques + polymères injectables », un enrobant efficace devant protéger la poudre pendant cette étape à haute température.

[0036] La figure 2 illustre les cinétiques de reprise en oxygène à 30 °C d'une poudre d'alliage métallique 1 de NdFeB (nue), d'une poudre protégée par un enrobant 2 à l'acide stéarique (AS), d'une poudre protégée par un enrobant 2 au polyéthylène LLDPE, et d'une poudre protégée par un enrobant 2 en copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) contenant 18 %mol d'acétate de vinyle. Comme on peut le voir sur cette figure 2 :

- A 30°C, une poudre de NdFeB placée sous air, s'oxyde rapidement (+400 ppm en 3h).
- Un enrobage à l'acide stéarique (AS) n'est clairement pas efficace, avec une prise en masse qui semble plus importante. Ce test était intéressant à réaliser car l'AS est un tensioactif, conventionnellement utilisé dans les mélanges PIM, pour améliorer l'interface poudre/polymère. La partie polaire (carboxyle) se positionne du côté du métal ; la partie alcane côté polymère. Il permet surtout de limiter l'augmentation des propriétés rhéologiques induites par l'incorporation de la poudre métallique dans la formulation de polymères injectable.
- Un enrobage avec un polyéthylène permet de ralentir légèrement cette oxydation.
- Les meilleurs résultats sont obtenus avec une poudre enrobée à l'EVA, qui ne s'oxyde que de 100-120 ppm en 3h. L'oxydation peut être limitée à 50 ppm, la première heure de manipulation.

[0037] La figure 3 illustre les cinétiques d'oxydation à 130 °C, d'une poudre de NdFeB brute (nue) ou enrobée à l'acide stéarique (AS), au polyéthylène LLDPE, avec un copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) contenant 18 % mol d'acétate de vinyle, ou avec un copolymère éthylène alcool vinylique (EVOH) contenant 11% mol d'alcool vinylique et 7 % mol d'acétate de vinyle. Les conclusions que l'on peut tirer de ces cinétiques sont identiques à celles tirées des cinétiques réalisées à 30°C : les enrobants à l'EVA ou à l'EVOH fournissent les meilleures protections contre l'oxydation de la poudre. Ceci illustre le fait que l'enrobage avec ces matériaux permet de protéger la poudre pendant cette étape à haute température (NB : l'enrobant est toujours présent autour de la poudre à 130°C)

[0038] Lorsque la poudre d'alliage métallique 1 est préparée en vue de son utilisation finale, notamment dans un procédé PIM, il est nécessaire de retirer l'enrobant organique 2 de la poudre protégée 100 sans laisser de contaminants pouvant modifier la composition de l'alliage et altérer ses propriétés physiques. Après mise en oeuvre de la poudre d'alliage protégée 100, les pièces sont alors portées à une température comprise entre 100°C et 700°C selon le matériau organique utilisé, de sorte à obtenir la pyrolyse de celui-ci. Une fois terminée, du fait de la composition de l'enrobant en matière(s) organique(s) 2, la pyrolyse conduit à un taux de résidu inférieur à 1000 ppm, voire 500 ppm en carbone, voire moins ou pas du tout de résidus. Ceci est très avantageux car les résidus peuvent comprendre du carbone et de l'oxygène susceptibles d'impacter la poudre 1. Un matériau organique anti-oxydant et/ou anti-corrosion est avantageusement ajouté à la composition de l'enrobant organique 2.

[0039] Ainsi, la présente invention propose une poudre d'alliage métallique protégée 100 de l'oxygène de l'air ou de la vapeur d'eau par un enrobant organique 2 simple à mettre en oeuvre, peu coûteux et très efficace. De plus,

l'enrobant organique 2 est facilement retiré par pyrolyse en laissant très peu ou pas du tout de résidus pouvant impacter poudre d'alliage métallique 1.

Revendications

1. Poudre d'alliage métallique protégée (100) comprenant :
 - une poudre d'alliage métallique (1) sensible à l'oxygène,
 - un enrobant organique (2) formé d'au moins un matériau organique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, l'enrobant organique (2) enveloppant la poudre d'alliage métallique (1) de sorte à empêcher l'oxydation de ladite poudre d'alliage métallique (1).
2. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon la revendication 1, la poudre d'alliage métallique protégée (100) étant protégée par une protection destinée à être retirée sans laisser de contamination, ladite protection étant constituée de l'enrobant organique (2) imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, l'enrobant organique (2) imperméable enveloppant la poudre d'alliage métallique (1) de sorte à empêcher l'oxydation de ladite poudre d'alliage métallique protégée (100).
3. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon la revendication 2, dans laquelle l'enrobant organique (2) imperméable enveloppe la poudre d'alliage métallique (1) de manière à garantir un taux d'oxygène inférieur à 5000 ppm au sein de ladite poudre d'alliage métallique protégée (100).
4. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon l'une des revendications 2 à 3, dans laquelle l'enrobant organique (2) imperméable de la protection comprend une composition, notamment une teneur en carbone, telle que les résidus après pyrolyse de la protection, notamment par pré-frittage, contiennent moins de 1000 ppm de carbone.
5. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle l'enrobant organique (2) est thermiquement dégradable et sa dégradation génère un taux de résidus inférieur à 1000 ppm de carbone.
6. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle l'enrobant organique (2) est configuré de telle sorte que le taux d'oxygène est inférieur à 5000 ppm au sein de ladite poudre d'alliage métallique protégée (100) et reste constant pendant plusieurs heures sous air à température ambiante.
7. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle l'enrobant organique (2) présente un taux de transmission à l'oxygène (OTR) inférieur à $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ et un taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR) inférieur à $10 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$.
8. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle l'enrobant organique (2) présente une épaisseur comprise entre 10 nm et 100 μm .
9. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon l'une des revendications 1 à 8, la poudre d'alliage métallique protégée (100) se présentant sous la forme d'une pluralité de granulats organiques, chacun des granulats organiques comprenant un ou plusieurs grains de la poudre d'alliage métallique (1).
10. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle l'enrobant organique (2) présente une forme globale d'enveloppe scellée hermétiquement, l'enveloppe contenant l'ensemble de la poudre d'alliage métallique (1).
11. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle le matériau organique comprend un polymère organique choisi parmi les copolymères d'éthylène alcool vinylique (EVOH), les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), et un mélange de ces copolymères.
12. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon l'une des revendications 1 à 11, dans laquelle l'enrobant organique (2) comprend en outre :
 - un matériau anti-oxydant de sorte à compléter la protection fournie par le matériau organique imperméable, la teneur en matériau anti-oxydant étant notamment inférieure à 5 % massique, et/ou
 - un matériau inhibiteur de corrosion de sorte à compléter la protection fournie par le matériau organique imperméable, la teneur en matériau inhibiteur de corrosion étant notamment inférieure à 5 % massique.
13. Poudre d'alliage métallique protégée (100) selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle la poudre d'alliage métallique (1) est en NdFeB et/ou en SmCo.
14. Procédé de stockage avant frittage d'une poudre d'alliage métallique (1) sensible à l'oxygène, le procédé comprenant les étapes suivantes :
 - fournir une poudre d'alliage métallique (1) sen-

sible à l'oxygène,

- envelopper la poudre d'alliage métallique (1) par un enrobant organique (2) formé d'au moins un matériau organique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, de sorte à former une protection à ladite poudre d'alliage métallique (1) et obtenir la poudre d'alliage métallique protégée (100) selon l'une des revendications 1 à 13, 5
- stocker la poudre d'alliage métallique protégée (100) pendant au moins un mois dans un environnement sous gaz inerte, telle qu'une boîte à gant, ou plusieurs heures sous air à température ambiante, et 10
- appliquer un traitement thermique à une température comprise entre 100°C et 700°C, par exemple entre 200°C et 450°C, de sorte à permettre la dégradation de l'enrobant organique (2) et récupérer ladite poudre d'alliage métallique (1) avec un taux de résidus provenant de la dégradation de l'enrobant organique (2) inférieur à 1000 ppm en carbone, en vue d'un frittage de la poudre d'alliage métallique (1). 15 20

25

30

35

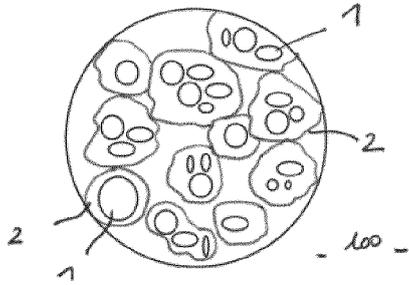
40

45

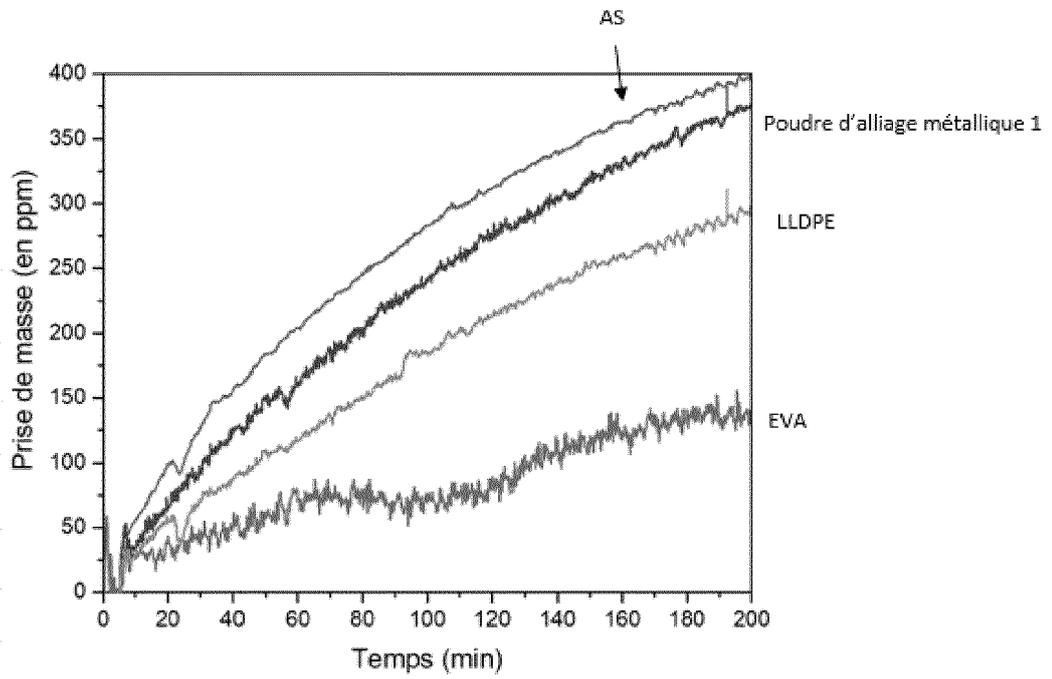
50

55

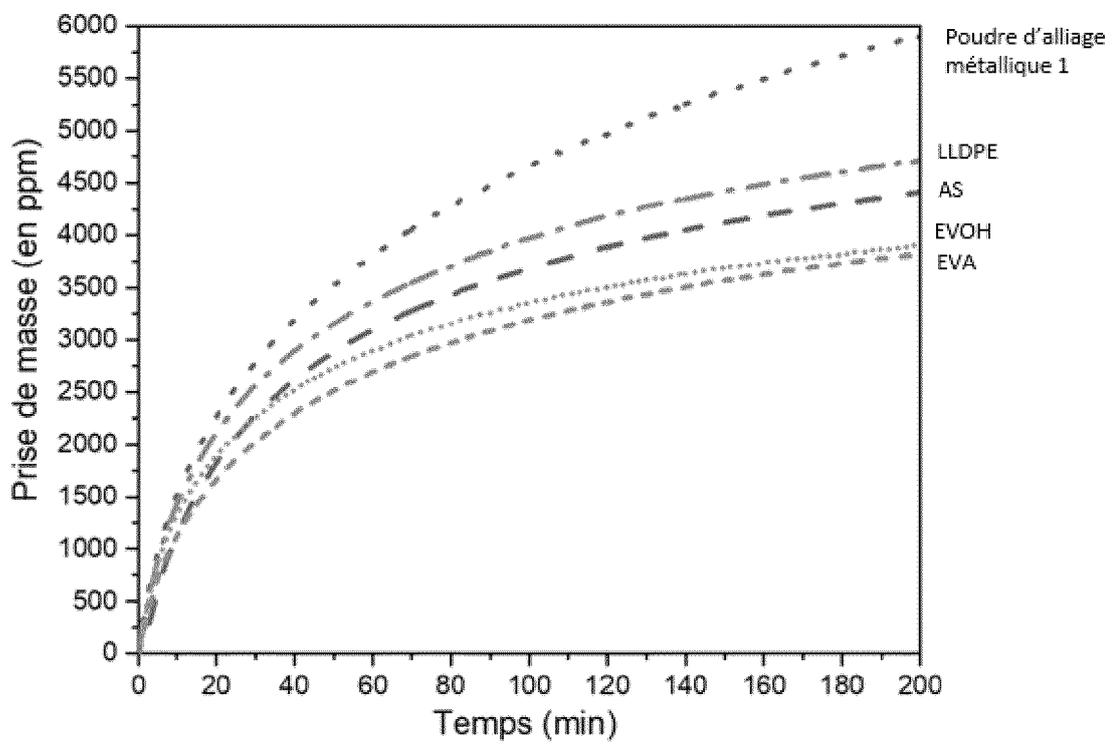
Fig.1]



[Fig.2]



[Fig.3]





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 23 21 7253

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	<p>LOPES LEONARDO ET AL: "Study of Carbon Influence on Magnetic Properties of Metal Injection Molding Nd-Fe-B Based Magnets", ECO-MATERIALS PROCESSING AND DESIGN VIII : ISEPD-8, PROCEEDINGS OF THE 8TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ECO-MATERIALS PROCESSING AND DESIGN, JANUARY 11 - 13, 2007, KITAKYUSHU, JAPAN; [MATERIALS SCIENCE</p> <p>,</p> <p>vol. 727/728, no. Pt. 1</p> <p>1 janvier 2012 (2012-01-01), pages 124-129, XP009511474,</p> <p>DOI: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.727-728.124</p> <p>ISBN: 978-0-87849-431-6</p> <p>Extrait de l'Internet:</p> <p>URL:https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.124?nosfx=y [extrait le 2012-08-01]</p> <p>* 3.2 Feedstock preparation; page 160 *</p> <p>* tableau 1 *</p>	<p>1-8,10, 11,13,14</p>	<p>INV.</p> <p>B22F1/102</p> <p>B22F3/22</p> <p>B22F1/148</p> <p>H01F1/055</p> <p>H01F1/057</p>
			<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)</p>
			<p>C22C</p> <p>B22F</p>
X	<p>GARDOCKI A: "Investigation of the thermo-oxidative degradation of plastic Bonded Rare-Earth-Magnets during the injection molding process", ELECTRIC DRIVES PRODUCTION CONFERENCE (EDPC), 2011 1ST INTERNATIONAL, IEEE, 28 septembre 2011 (2011-09-28), pages 162-166, XP032000386,</p> <p>DOI: 10.1109/EDPC.2011.6085535</p> <p>ISBN: 978-1-4577-1371-2</p> <p>* abrégé *</p> <p>* Experimental approach; pages 162-163 *</p>	<p>1-10,13, 14</p>	
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
<p>Lieu de la recherche</p> <p>La Haye</p>		<p>Date d'achèvement de la recherche</p> <p>8 avril 2024</p>	<p>Examineur</p> <p>Forestier, Gilles</p>
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</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 : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1 EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 23 21 7253

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	CN 113 600 817 A (SHENZHEN PACIFIC UNION PREC MANUFACTURING CO LTD) 5 novembre 2021 (2021-11-05) * alinéas [0013], [0015] * -----	1-5, 9, 11, 12, 14	
A	FR 3 069 096 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 18 janvier 2019 (2019-01-18) * le document en entier * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 8 avril 2024	Examineur Forestier, Gilles
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

1 EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 23 21 7253

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

08-04-2024

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 113600817 A	05-11-2021	AUCUN	

FR 3069096 A1	18-01-2019	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82