

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Numéro de publication:

0 029 389
B1

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

45

Date de publication du fascicule du brevet:
14.03.84

51

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

21

Numéro de dépôt: 80401633.5

22

Date de dépôt: 14.11.80

54

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

30

Priorité: 14.11.79 FR 7928066

73

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

43

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

72

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

45

Mention de la délivrance du brevet:
14.03.84 Bulletin 84/11

84

Etats contractants désignés:
DE GB IT SE

74

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

56

Documents cités:
BE - A - 517 440
FR - A - 2 213 098
FR - A - 2 310 177
FR - A - 2 403 856

Pulvermetallurgie Sinter- und Verbundwerkstoffe Seite
342-343

EP 0 029 389 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

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

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

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

Si l'on veut obtenir une tenue mécanique suffisante de la pièce avant frittage sans qu'il soit nécessaire de rendre la poudre compacte par une pression délibérée, on peut appliquer l'invention selon le brevet belge BE-A-517 440, dans laquelle la cohésion est obtenue par collage en mélangeant avant frittage la poudre métallique avec un ciment à base de cellulose, tel que l'acétate de cellulose par exemple. De cette manière, on obtient une masse argileuse dont la mise en forme se fait sans pression notable, par simple moulage.

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

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

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

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

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

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

Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de fabrication de pièces de forme à partir d'un mélange de poudres de particules métal-

liques sphéroïdales, de lubrifiant de type stéarate et de liant organique de type gomme cellulosique, caractérisé en ce qu'on humidifie ledit mélange de poudres sèches avec de l'eau, de telle façon que le mélange pulvérulent obtenu contienne, en poids, de 0,2% à 2% de lubrifiant de type stéarate, de 0,2% à 2% de liant organique de type gomme cellulosique hydrosoluble, et entre 0,2% et 2% d'eau, et en ce qu'on soumet ledit mélange pulvérulent successivement aux deux opérations suivantes:

- a) une compaction à froid, éventuellement suivie d'un étuvage, et choisie dans le groupe de modes de compaction constitué par: la compaction unidirectionnelle en matrice, la compaction isostatique, le compactage par laminage.
- b) Un frittage en deux temps, sous atmosphère neutre ou réductrice vis à vis de la poudre compactée, le premier temps s'effectuant entre 300° et 500° C et le deuxième temps s'effectuant à une température notablement plus élevée.

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

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

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

Exemple 1

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

a) Technique connue

A partir d'une poudre atomisée par gaz, on a préparé le mélange suivant

- 500 grammes de poudre atomisée par gaz, nuance d'acier 5 CD4 (C: au plus égal à 0,05%, Cr: 1%, Mo: 0,25%, Mn: 0,8%), granulométrie < 500 micromètres dureté Vickers sous 500 g HV 0,5 = 206 ± 20,
- 1,5 gramme de poudre de graphite,
- 7,5 grammes de poudre de lubrifiant solide du type stéarate.

Des éprouvettes parallélépipédiques de

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

b) Technique selon l'invention

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

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

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

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

Exemple 2

Réalisation selon l'invention, à partir d'une nuance d'acier peu allié, d'ébauches de frittage-forgeage de pignon baladeur en acier de nuance 35 CD4 par compaction unidirectionnelle à froid

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

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

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

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

rythme de 400 pièces/heure.

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

Exemple 3

Réalisation selon l'invention de pièces de forme en alliage dur par compaction unidirectionnelle à froid

On a préparé un mélange à partir des constituants suivants:

- 500 grammes de poudre atomisée par gaz, nuance Stellite 6, dureté Vickers HV $0,5 = 490 \pm 20$,
- 2,5 grammes de poudre de lubrifiant solide du type stéarate,
- 5 grammes de poudre de méthylcellulose.

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

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

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

Exemple 4

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

A partir du même mélange que celui indiqué

dans l'exemple 3, on a réalisé des ébauches sphériques par compaction isostatique à froid. La poudre est placée dans des moules de forme en latex et les moules placés dans une enceinte où est appliquée une pression hydraulique de 2000 à 3500 bars. On a obtenu ainsi des billes de 8 à 30 mm de diamètre qui ont été frittées dans les conditions indiquées dans l'exemple 3.

Exemple 5

Réalisation selon l'invention de bandes poreuses en acier inoxydable par compactage-laminage

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

Revendications

1. Procédé de fabrication de pièces de forme à partir d'un mélange de poudres de particules métalliques sphéroïdales, de lubrifiant de type stéarate et de liant organique de type gomme cellulosique, caractérisé en ce qu'on humidifie ledit mélange de poudres sèches avec de l'eau, de telle façon que le mélange pulvérulent obtenu contienne, en poids, de 0,2% à 2% de lubrifiant de type stéarate, de 0,2% à 2% de liant organique de type gomme cellulosique hydrosoluble, et entre 0,2% et 2% d'eau, et en ce qu'on soumet ledit mélange pulvérulent successivement aux deux opérations suivantes:

- a) Une compaction à froid, éventuellement suivie d'un étuvage, et choisie dans le groupe de modes de compaction constitué par: la compaction unidirectionnelle en matrice, la compaction isostatique, le compactage par laminage.
- b) Un frittage en deux temps, sous atmosphère neutre ou réductrice vis à vis de la poudre compactée, le premier temps s'effectuant entre 300° et 500°C, et le deuxième temps s'effectuant à une température notablement plus élevée.

2. Procédé de fabrication de pièces de forme selon la revendication 1, caractérisé en ce que la poudre constituée de particules métalliques sphéroïdales utilisée est obtenue par atomisation du métal liquide au moyen de jets gazeux.

3. Procédé de fabrication de pièces de forme selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la gomme cellulosique utilisée est de la méthylcellulose.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus einer Pulvermischung von kugeligen Metallteilchen, Stearatschmiermittel und organischen Zellulosegummi-Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß diese Trockenpulvermischung derart mit Wasser benetzt wird, daß der Gewichtsgehalt der erzielten feinpulverigen Mischung 0,2 bis 2% Stearatschmiermittel, 0,2 bis 2% organische Bindemittel aus wasserlöslichem Zellulosegummi und zwischen 0,2% und 2% Wasser beträgt, und daß diese feinpulverige Mischung nacheinander in den zwei folgenden Arbeitsgängen behandelt wird:

- a) Ein Kaltpressen, evtl. mit einer nachfolgenden Ofentrocknung, aus der Gruppe folgender Preßverfahren: Einrichtungspresen in einer Matrize, isostatische Verdichtung, Walzverdichtung.
- b) Eine Zwischenstufensinterung des verdichteten Pulvers in neutraler oder reduzierender Atmosphäre, wobei in der ersten Stufe die Temperatur zwischen 300° und 500° C erreicht und in der zweiten Stufe diese wesentlich höher ist.

2. Verfahren zur Herstellung von Formteilen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete aus kugeligen Metallteilchen bestehende Pulver durch Zerstäubung von flüssigem Metall mittels gasförmigen Strahlen erzielt

wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Formteilen nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Zellulosegummi Methylzellulose ist.

Claims

1. A process for manufacturing shaped parts from a mixture of powders of spherical metallic particles, a lubricant of the stearate type and an organic binder of the cellulose gum type, characterised in that the said mixture of dry powders is moistened with water so that the pulverulent mixture obtained contains, by weight, from 0.2% to 2% of lubricant of the stearate type, from 0.2% to 2% of organic binder of the water-soluble cellulose gum type, and between 0.2% and 2% of water, and in that the said pulverulent mixture is subjected in turn to the two following operations:

- a) A cold compaction followed, if appropriate, by baking, and chosen from the group of methods of compaction consisting of: unidirectional die compaction, isostatic compaction and compaction by lamination.
- b) A sintering in two stages, in an atmosphere which is neutral or reducing towards the compacted powder, the first stage being carried out between 300° and 500° C, and the second stage being carried out at a temperature which is markedly higher.

2. A process for manufacturing shaped parts according to Claim 1, characterised in that the powder consisting of spherical metallic particles which is employed is obtained by atomising the liquid metal by means of gas jets.

3. A process for manufacturing shaped parts according to either of Claims 1 and 2, characterised in that the cellulose gum employed is methyl cellulose.