

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 12.12.16.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.12.17 Bulletin 17/48.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public — FR.

72 Inventeur(s) : AIXALA LUC.

73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public.

74 Mandataire(s) : CABINET LAURENT ET CHARRAS.

54 DISPOSITIF D'ATOMISATION ET DE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR.

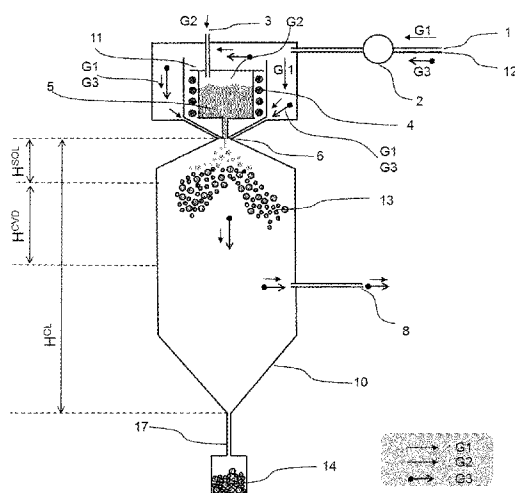
57 Ce dispositif pour préparer une poudre fonctionnalisée
par atomisation d'un matériau M1 (5) et par dépôt chimique
en phase vapeur (CVD) d'un matériau M2, comprend un
creuset (11) et une cuve d'atomisation (10).

Le creuset (11) est destiné à fondre le matériau M1 et
comprend :

- un dispositif de chauffage (4),
- une buse d'injection (6) alimentant la cuve d'atomisa-
tion (10) en matériau M1,
- optionnellement, une entrée (3) de gaz inerte G2.

La cuve d'atomisation (10) de hauteur HCL, a une zone
de solidification de hauteur H et une zone de CVD de hau-
teur HCVD, et comprend :

- une entrée (1) de gaz inerte G1 au niveau de la buse
d'injection (6),
- une entrée de gaz G3 précurseur du matériau M2,
- une évacuation (8) de gaz,
- une évacuation (17) de poudre fonctionnalisée.



DISPOSITIF D'ATOMISATION ET DE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR**DOMAINE DE L'INVENTION**

- 5 L'invention concerne un dispositif permettant de préparer des particules métalliques de type cœur/coquille, par atomisation et par dépôt chimique en phase vapeur.

De manière générale, le domaine d'utilisation de la présente invention concerne la préparation de poudres métalliques et leur fonctionnalisation, notamment pour
10 l'impression tridimensionnelle.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

Le domaine de l'impression tridimensionnelle de pièces métalliques connaît un essor
15 remarquable en raison notamment de l'amélioration des techniques et de la qualité des pièces produites.

Les principales techniques incluent la fusion sélective par laser (SLM de l'acronyme anglais « *Selective Laser Melting* »), et la projection de poudres (DMD de l'acronyme
20 anglais « *Direct Metal Deposition* »).

Dans les deux cas, une poudre métallique est utilisée. Cependant, la poudre doit respecter certains critères pour une bonne mise en œuvre. Ainsi, elle présente une granulométrie moyenne de l'ordre de 10 à 40 micromètres pour la technologie SLM, et
25 de 40 à 100 micromètres pour la technologie DMD. En outre, la poudre présente une morphologie sphérique permettant un bon étalement (SLM) ou une bonne coulabilité dans une buse de projection (DMD).

Une poudre ayant une taille inadaptée et/ou une morphologie non sphérique engendre
30 des problèmes en termes d'homogénéité du dépôt de poudre ou de coulabilité. Les propriétés de la pièce métallique résultante peuvent ainsi être altérées, notamment par la présence de pores.

C'est la raison pour laquelle, une attention particulière est apportée à la préparation de
35 ce type de poudre.

L'une des principales méthodes utilisées pour former une poudre métallique de morphologie sphérique est l'atomisation, par exemple par atomisation sous eau, sous gaz ou centrifuge.

- 5 L'atomisation sous gaz, notamment sous argon ou sous azote, permet d'obtenir de la poudre compatible avec les procédés d'impression tridimensionnelle en termes de sphéricité et de taille comprise entre 5 et 100 micromètres.

En fonction des applications visées, il peut être nécessaire de fonctionnaliser ce type de
10 poudre. C'est notamment le cas dans le domaine de l'impression tridimensionnelle au moyen d'un laser, particulièrement dans les technologies SLM et DMD. Ainsi, la fonctionnalisation peut apporter des propriétés optiques favorisant l'absorption de la longueur d'onde du laser. Des matériaux n'absorbant pas ou peu la longueur d'onde du laser peuvent ainsi être imprimés.

15 Ce type de fonctionnalisation peut être réalisé par dépôt d'un revêtement sur la poudre, par exemple par dépôt chimique en phase vapeur (CVD – pour l'acronyme anglais « *Chemical Vapor Deposition* »). Il s'agit alors d'un procédé en deux étapes, nécessitant la formation de la poudre et ensuite sa fonctionnalisation.

20 Une autre option, conforme au procédé décrit dans le document EP 1 462 539, consiste à réduire des particules de métal ou d'oxyde métallique dans un lit fluidifié en présence d'un gaz, avant de les soumettre à une étape de dépôt d'un métal, un non-métal, un métalloïde ou une céramique.

25 Quand bien même les procédés multi-étapes de l'art antérieur permettent de former de la poudre fonctionnalisée, il existe un besoin d'amélioration, particulièrement en termes de simplification du procédé et de rendement énergétique.

- 30 Le Demandeur a résolu ce problème en mettant au point un dispositif permettant en une seule étape de préparer une poudre fonctionnalisée à partir d'un matériau brut.

EXPOSE DE L'INVENTION

- 35 Le dispositif selon l'invention permet de réaliser des économies d'investissement tout en diminuant les coûts de fonctionnement. En effet, ce dispositif combine un système d'atomisation en voie gazeuse et un système de dépôt chimique en phase vapeur

(CVD), alors que l'art antérieur monopolise deux appareils distincts. Ce dispositif permet de fonctionnaliser un matériau immédiatement après son atomisation, évitant ainsi de le chauffer deux fois, comme dans l'art antérieur.

- 5 Plus précisément, la présente invention concerne un dispositif pour préparer une poudre fonctionnalisée par atomisation d'un matériau M1 et par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'un matériau M2, le dispositif comprenant un creuset et une cuve d'atomisation,
- le creuset étant destiné à fondre le matériau M1, et comprenant :
- 10 - un dispositif de chauffage,
- une buse d'injection alimentant la cuve d'atomisation en matériau M1,
- optionnellement, une entrée de gaz inerte G2,
- la cuve d'atomisation de hauteur H^{CL} , ayant une zone de solidification de hauteur H^{SOL} et une zone de CVD de hauteur H^{CVD} , et comprenant :
- 15 - une entrée de gaz inerte G1 au niveau de la buse d'injection,
- une entrée de gaz G3 précurseur du matériau M2,
- une évacuation de gaz,
- une évacuation de poudre fonctionnalisée.
- 20 Par le terme « poudre », on entend une substance se présentant sous forme de particules ayant une taille avantageusement comprise entre 10 et 100 micromètres, plus avantageusement entre 20 et 40 micromètres. Les particules étant avantageusement sphériques, leur taille correspond généralement au diamètre.
- 25 Par le terme « poudre fonctionnalisée », on entend des particules de matériau M1 recouvertes de matériau M2. Ces particules sont de type cœur/coquille, le cœur étant en matériau M1, et la coquille en matériau M2. La coquille de ces particules correspond au dépôt de matériau M2. Elle peut présenter une épaisseur comprise entre 0,05 et 5 micromètres, plus avantageusement entre 0.1 et 1 micromètre.
- 30 Par « gaz inerte », on entend un gaz chimiquement inerte dans des conditions d'atomisation et de CVD. Il s'agit généralement d'argon ou d'azote ou d'hélium.
- Comme déjà indiqué, le creuset permet de fondre le matériau M1. Il peut comprendre
- 35 une entrée de gaz G2, dont la présence permet de faire fondre le matériau M1 dans un milieu dépourvu d'oxygène.

Le creuset présente généralement un volume pouvant être compris entre 1 et 50 litres. Il peut notamment être réalisé en matériau réfractaire, en graphite, en carbone vitreux, ou en carbure de silicium.

- 5 Le creuset est muni d'un dispositif de chauffage, par exemple un chauffage par conduction thermique. Cependant, de manière avantageuse, il s'agit d'un chauffage par induction qui permet de chauffer directement le matériau M1 à l'intérieur du creuset. Le chauffage par induction est particulièrement adapté pour les matériaux M1 qui sont électriquement conducteurs.

10

Il est également muni d'une buse d'injection permettant d'injecter le matériau M1 fondu dans la cuve d'atomisation. Cette buse d'injection présente un diamètre avantageusement compris entre 3 millimètres et 8 millimètres.

- 15 Ainsi, le creuset est relié à la cuve d'atomisation au moyen d'une buse d'injection.

- La cuve d'atomisation permet de former de la poudre de matériau M1 fonctionnalisée avec le matériau M2, et ce à partir du matériau M1 fondu et du gaz G3, précurseur du matériau M2. Elle présente une hauteur H^{CL} avantageusement comprise entre 2 et 10 mètres. Elle peut être réalisée en acier inoxydable. En effet, contrairement au creuset, la cuve d'atomisation est peu ou pas sollicitée thermiquement en raison notamment de la circulation de gaz à l'intérieur de celle-ci.
- 20

- Le gaz G1 est introduit dans la cuve d'injection au niveau de la buse d'injection. Il permet de former des gouttelettes de matériau M1 au contact du flux de matériau fondu sortant de la buse d'injection. Il peut être introduit au moyen d'une pompe. En outre, il peut être introduit au moyen d'un circuit étant en contact avec le creuset. Ainsi, il peut être préchauffé avant son introduction dans la cuve d'atomisation.
- 25

- 30 Le dispositif comprend également une entrée du gaz G3. Cette entrée peut être, aux choix :

- au niveau de la buse d'injection, ou
- dans la zone de solidification, dont la hauteur H^{SOL} est avantageusement comprise entre 0.5 et 1 mètre, ou
- 35 - dans la zone de CVD, dont la hauteur H^{CVD} est avantageusement comprise entre 1 et 2 mètres.

De manière avantageuse, le dispositif comprend une pompe en amont de l'entrée du gaz G3. Cette pompe permet d'injecter le gaz G3 à la pression désirée dans la cuve d'atomisation.

- 5 En outre, le dispositif peut comprendre un moyen de chauffage en amont de l'entrée du gaz G3, avantageusement en aval d'une pompe d'injection. Ainsi, le gaz G3 peut être préchauffé avant d'être injecté dans la cuve d'atomisation.

- 10 Selon un autre mode de réalisation particulier, le dispositif comprend une canalisation d'alimentation en gaz G3, en contact avec le creuset. Dans ce cas, le gaz G3 est réchauffé au contact du creuset, avant d'être injecté dans la cuve d'atomisation.

- 15 De manière avantageuse, le dispositif comprend également un bac de collecte permettant de récolter la poudre fonctionnalisée. Cette dernière est avantageusement récupérée par gravité. Le cas échéant, lorsqu'une portion de poudre fonctionnalisée, notamment la poudre des particules les plus fines (1-10 micromètres) reste en suspension dans la cuve d'atomisation, elle peut être récupérée par filtration cyclonique dans un collecteur séparé.

- 20 La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une poudre fonctionnalisée par atomisation d'un matériau M1 et par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'un matériau M2. Ce procédé est mis en œuvre dans le dispositif selon l'invention. Il comprend les étapes suivantes :

- introduction d'un matériau M1 dans le creuset,
- 25 - fusion du matériau M1,
- optionnellement, alimentation du creuset en gaz inerte G2,
- alimentation de la cuve d'atomisation en gaz inerte G1 et en gaz G3, le gaz G3 étant un précurseur d'un matériau M2,
- alimentation de la cuve d'atomisation en matériau M1 liquide, au moyen de la
- 30 buse d'injection,
- atomisation du matériau M1 au contact du gaz G1
- dépôt par CVD d'une couche de matériau M2 sur le matériau M1 atomisé,
- formation de gouttelettes de matériau M1 recouvertes du matériau M2,
- récupération d'une poudre du matériau M1 fonctionnalisée avec le matériau M2.

De manière générale, le matériau M1 peut être un métal ou un alliage métallique. Il peut notamment s'agir d'un alliage métallique contenant au moins deux éléments parmi : Fe, Ni, Cr, Co, Mn, Mg, Si, Al, Zn, Cu, Ti, Sn, et Mo.

- 5 Le matériau M2 est avantageusement le silicium. Il peut également s'agir d'un métal de transition, par exemple le molybdène, le tungstène ou le titane.

Par conséquent, le gaz G3 peut être un silane, par exemple SiH_4 , lorsque $\text{M2} = \text{Si}$. Le cas échéant, le gaz G3 peut être généré à partir d'un composé organométallique, par
10 exemple un métal halogéné lorsque $\text{M2} = \text{Mo}$, W ou Ti. Les composés WF_6 ou TiCl_4 peuvent ainsi être utilisés pour générer le gaz G3.

L'atomisation du matériau M1 consiste à :

- fondre le matériau M1,
- 15 - injecter le matériau M1 fondu dans la cuve d'atomisation sous la forme d'un flux,
- désintégrer le flux de matériau M1 fondu au moyen d'un flux de gaz G1 (et éventuellement G3) de manière à former des gouttelettes de matériau M1, ces gouttelettes étant avantageusement de forme sphérique,
- refroidir les gouttelettes formées, notamment au contact du gaz inerte G1, ce
20 dernier étant généralement à une température inférieure à celle du matériau M1 à l'état liquide.

Le refroidissement des gouttelettes de matériau M1 est généralement réalisé sur tout la hauteur H^{CL} de la cuve d'atomisation, également appelée hauteur de chute libre.

25

En fonction de la poudre à préparer (dimensions, nature de M1 et de M2), l'homme du métier saura adapter les conditions expérimentales en termes de température du creuset, débit de matériau liquide, et de débit des gaz G1, G2 et G3. Il saura ainsi ajuster la quantité de gaz G3 en fonction de l'épaisseur de la couche de revêtement en
30 matériau M2.

Le débit du matériau fondu est avantageusement compris entre 200 et 800 kg/h à la sortie de la buse d'injection.

- 35 La pression du gaz G1 peut être de l'ordre de $5 \cdot 10^5$ Pa à $20 \cdot 10^5$ Pa.

Le rapport de débit, entre le débit massique de gaz G1 (exprimé en m^3/kg) et le débit massique de matériau M1 (exprimé en m^3/kg) est avantageusement compris entre 0.5 et 5.

- 5 La température dans le creuset est ajustée en fonction du matériau à fondre. Elle peut être comprise entre 50 et 300°C au-delà de la température de fusion de l'alliage concerné.

A titre d'exemple, la température de fusion du matériau M2 constitué de l'alliage
10 $\text{NiCr}_{19}\text{Fe}_{19}\text{Nb}_5\text{Mo}_3$ est de 1338°C.

En ce qui concerne le gaz G3, il atteint généralement sa température de craquage, c'est-à-dire sa température de décomposition, avant d'être injecté dans la cuve de pulvérisation. Cependant, selon un mode de réalisation particulier, il peut également
15 atteindre cette température au contact des gouttelettes de matériau atomisé.

La température de craquage du gaz G3 est avantageusement comprise entre 300 et 1500 °C, plus avantageusement entre 600 et 1100 °C.

- 20 A titre d'exemple, la température de craquage du silane SiH_4 est généralement d'au moins 400°C, avantageusement entre 450 et 550°C.

Le rapport de débit massique entre le gaz G3 (exprimé en m^3/kg) et le matériau M1 (exprimé en m^3/kg) est avantageusement compris entre 0,2 et 0,8.
25

Dans ces conditions, le matériau M2 est déposé par CVD, notamment par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur en lit fluidisé, également noté FB-CVD.

Une poudre fonctionnalisée est alors obtenue, celle-ci étant constituée de particules de
30 matériau M1 recouvertes d'une couche de matériau M2.

En fonction du matériau M2, le revêtement peut amener des propriétés barrières (protection contre la diffusion, contre l'oxydation) et/ou des propriétés optiques.

- 35 Ainsi, cette poudre de particules peut être utilisée dans les domaines de l'impression tridimensionnelle, du nucléaire ou de la propulsion spatiale.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

DESCRIPTION DES FIGURES

5

La figure 1 illustre un dispositif d'atomisation.

La figure 2 illustre un premier mode de réalisation particulier du dispositif d'atomisation et de dépôt CVD selon l'invention.

La figure 3 illustre un deuxième mode de réalisation particulier du dispositif d'atomisation et de dépôt CVD selon l'invention.

La figure 4 illustre un troisième mode de réalisation particulier du dispositif d'atomisation et de dépôt CVD selon l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

15

Un dispositif d'atomisation comprend généralement une cuve d'atomisation (10) alimentée par un creuset (11) au moyen d'une buse d'injection (6) (figure 1).

Le creuset (11) est équipé d'un système de chauffage (4), par exemple par induction thermique, permettant de rendre liquide un matériau M1 (5) à atomiser. Le creuset (11) est généralement maintenu sous atmosphère inerte grâce à une arrivée (3) de gaz inerte G2.

Ce dispositif d'atomisation comprend également une entrée (1), avantageusement équipée d'une pompe (2), permettant d'injecter un gaz inerte G1 au niveau de la buse d'injection (6).

L'évacuation des gaz injectés via les entrées (1) et (3) est réalisée grâce à une sortie (8) de gaz (G1+G2) au niveau de la cuve d'atomisation (10).

30

Lors du fonctionnement de ce dispositif, le matériau M1 (5) à atomiser est fondu dans le creuset (11) sous atmosphère inerte. Le matériau M1 liquide est ensuite injecté dans la cuve d'atomisation (10) par ouverture de la buse d'injection (6). La gravité et éventuellement la pression du gaz inerte G2 facilitent cette injection.

35

Le gaz G1 est généralement réchauffé au contact du creuset (11) avant d'être injecté à la sortie de la buse d'injection (6).

L'atomisation du matériau M1 (5) en présence d'un flux de gaz G1 génère des gouttelettes (7) de forme sphérique, dont le diamètre est généralement compris entre 1 micromètre et 100 micromètres. De manière générale, la vitesse du gaz G1 au niveau de la buse d'injection (6) engendre la formation de ces gouttelettes (7) de matériau (5) atomisé.

Les gouttelettes (7) formées refroidissent ensuite au contact du gaz inerte G1, ce dernier étant généralement à une température inférieure à celle du matériau (5) liquide. Après solidification des gouttelettes (7), une poudre (9) est récupérée en bas de la cuve d'atomisation (10). Cette solidification est réalisée sur une hauteur H^{SOL} , inférieure à la hauteur de chute libre H^{CL} , qui s'étend sur toute la hauteur de la cuve d'atomisation (10).

Comme déjà indiqué, le dispositif selon l'invention combine l'atomisation d'un matériau M1 et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'un matériau M2.

A la différence des dispositifs d'atomisation, le dispositif selon l'invention comprend en outre une entrée (12) permettant d'introduire un gaz G3 dans le dispositif. Néanmoins, l'atomisation est conforme à celle décrite pour le dispositif de la figure 1.

Selon un premier mode de réalisation (figure 2), l'entrée (12) est située en amont de la pompe (2). Le gaz G3 est alors introduit dans la cuve d'atomisation (10) conformément au gaz inerte G1, avantageusement en étant réchauffé au contact du creuset (11) avant d'être injecté à la sortie de la buse d'injection (6). Il est également possible d'injecter un mélange G1+G3 au niveau de l'entrée (12).

Selon ce premier mode de réalisation, le gaz G1 et le gaz G3 contribuent tous les deux à la formation et au refroidissement de gouttelettes du matériau (5) sur la hauteur de solidification H^{SOL} .

Le craquage du gaz G3 est rendu possible par échange thermique lors de l'éventuel contact entre le gaz G3 et le creuset et/ou lors du contact avec les gouttelettes (7) du matériau M1. Après craquage du gaz G3, le dépôt d'un revêtement de matériau M2 par CVD est réalisé. Le craquage peut être réalisé en amont de l'introduction dans la cuve d'atomisation, également grâce à la présence d'un dispositif de chauffage non représenté sur les figures.

Plus précisément, lorsque le gaz G3 est le silane SiH_4 , son craquage correspond à une décomposition en silicium Si et en hydrogène H_2 . Le silicium (matériau M2) est alors déposé sur les gouttelettes du matériau M1 (5), formant un revêtement par CVD.

- 5 Le dépôt par CVD est réalisé sur une hauteur H^{CVD} définissant une zone de dépôt en dessous de la zone de solidification H^{SOL} . Ainsi, la cuve d'atomisation comprend, de haut en bas et dans sa partie supérieure, une zone de solidification des gouttelettes sur une hauteur H^{SOL} et une zone de dépôt par CVD sur une hauteur H^{CVD} . La hauteur de la cuve d'atomisation correspond à la hauteur de chute libre H^{CL} des gouttelettes.

10

Une fois les gouttelettes de matériau M1 atomisé (13) solidifiées et recouvertes d'une couche de matériau M2, elles sont récupérées en bas de la cuve d'atomisation (10) sous la forme d'une poudre fonctionnalisée (14).

- 15 La cuve d'atomisation (10) comprend également une sortie (8) pour évacuer les gaz. Il s'agit notamment de l'évacuation du gaz inerte G1, de l'excès de gaz G3 n'ayant pas été craqué, des résidus du craquage du gaz G3 (par exemple l'hydrogène dans le cas du silane), et éventuellement du gaz inerte G2. La sortie (8) se trouve avantageusement en dessous de la zone de dépôt par CVD, c'est-à-dire à une distance de la buse d'injection
- 20 (6) au moins supérieure à la somme des hauteurs H^{SOL} et H^{CVD} .

Selon un deuxième mode de réalisation particulier, les gaz G1 et G3 sont introduits dans la cuve d'atomisation (10) indépendamment l'un de l'autre. L'injection de ces gaz est donc réalisée en deux parties.

25

L'introduction du gaz G1 est réalisée au moyen de l'entrée (1), de manière à injecter le gaz G1 au niveau de la buse d'injection (6), avantageusement conformément au premier mode de réalisation.

- 30 L'introduction du gaz G3 peut être réalisée au niveau de la buse d'injection (6), mais séparément du gaz G1, ou en aval de la buse d'injection (6).

- L'introduction du gaz G3 est préférentiellement couplée à une pompe d'injection (2 ou 16), et éventuellement d'un dispositif de chauffage (15). Elle peut être réalisée dans la
- 35 zone de solidification (figure 3) ou dans la zone de dépôt par CVD (figure 4).

L'introduction des gaz G1 et G3 en deux parties est particulièrement adaptée lorsque le gaz G3 peut réagir avec le matériau M1 (5) en fusion, c'est-à-dire avec le matériau à atomiser sous forme liquide. Dans ce cas, et de manière avantageuse, le gaz G3 n'est pas introduit au niveau de la buse d'injection (6), l'injection séparée des gaz G1 et G3 permettant d'éviter toute réaction, et donc la formation de phases non désirées dans le matériau M1.

Ainsi, le gaz G3 entre en contact avec des gouttelettes (7) ayant déjà été formées et étant en cours de solidification. Dans ce cas, le gaz G3 ne participe pas à l'atomisation du matériau M1.

Lorsque le gaz G3 est injecté dans la zone de dépôt par CVD (figure 4), c'est-à-dire en aval de la zone de solidification, il est avantageusement préalablement chauffé de manière à subir un craquage avant son introduction. En effet, la température des gouttelettes solidifiées peut être insuffisante pour assurer le craquage du gaz G3.

Dans ce cas, le gaz G3 est avantageusement introduit au moyen d'une canalisation comprenant successivement une pompe (16) et un dispositif de chauffage (15). Il est préférentiellement injecté dans la cuve d'atomisation (10) au moyen d'une buse d'injection. Le dispositif de chauffage (15) peut être de type électrique ou à gaz.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Une poudre d'un alliage d'aluminium a été fonctionnalisée par dépôt de silicium en utilisant le dispositif de la figure 2.

Les conditions expérimentales mises en œuvre sont les suivantes :

- alliage d'aluminium de désignation 43200 (AlSi10Mg(Cu)) utilisé pour la coulée de pièces pour le secteur automobile, ayant une masse volumique de $2,66 \text{ g/cm}^3$ (soit $2,66 \cdot 10^{-6} \text{ µg/µm}^3$) et contenant au maximum 11% en masse de silicium,
- gaz G3 : silane SiH_4 (masse volumique = $1,34 \text{ g/cm}^3$),
- gaz inertes G1 et G2 : argon Ar (masse volumique = $1,78 \text{ g/cm}^3$).

Un creuset de 50 litres est rempli avec l'alliage d'aluminium (50 litres : 133 kg) qui est fondu à une température d'environ 900°C (100 à 300°C au-delà de la température de fusion de l'alliage).

La quantité de gaz G1 nécessaire pour atomiser l'alliage d'aluminium est d'au moins 75 m^3 ($133 \text{ kg} / 1,78 \text{ kg/m}^3$).

5 Pour un débit d'alliage en fusion de 300 kg/h , le débit de gaz G1 est d'environ 170 kg/h ($75 \cdot 300 / 133$).

Une poudre de particules d'alliage d'aluminium ayant un diamètre moyen de 30 micromètres et un revêtement de silicium de 1 micromètre d'épaisseur a été préparée. La masse unitaire d'une telle particule est de $0,0376 \text{ } \mu\text{g}$ (cœur) + $0,007 \text{ } \mu\text{g}$ (coquille)
10 $(\{2,66 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 15^3\} + \{2,33 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (16^3 - 15^3)\})$, la masse volumique du silicium étant égale à $2,33 \text{ g/cm}^3$.

Pour cela, un mélange contenant 90% en volume d'azote et 10% en volume de SiH_4 a été utilisé. La quantité de SiH_4 injectée comprend un excès de 20% (soit $9,15 \text{ m}^3$) par
15 rapport à la quantité de silicium nécessaire pour former ces particules. En effet, la masse molaire du silane étant de 32 g/mol et celle du silicium étant de 28 g/mol , au moins $9,9 \text{ kg}$ de silane, soit $7,6 \text{ m}^3$ de SiH_4 sont nécessaires.

REVENDEICATIONS

1. Dispositif pour préparer une poudre fonctionnalisée par atomisation d'un matériau M1 (5) et par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'un matériau M2, le dispositif comprenant un creuset (11) et une cuve d'atomisation (10), le creuset (11) étant destiné à fondre le matériau M1 et comprenant :
- un dispositif de chauffage (4),
 - une buse d'injection (6) alimentant la cuve d'atomisation (10) en matériau M1,
 - 10 - optionnellement, une entrée (3) de gaz inerte G2,
- la cuve d'atomisation (10) de hauteur H^{CL} , ayant une zone de solidification de hauteur H^{SOL} et une zone de CVD de hauteur H^{CVD} , et comprenant :
- une entrée (1) de gaz inerte G1 au niveau de la buse d'injection (6),
 - une entrée de gaz G3 précurseur du matériau M2,
 - 15 - une évacuation (8) de gaz,
 - une évacuation (17) de poudre fonctionnalisée.
2. Dispositif pour préparer une poudre fonctionnalisée par atomisation selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que l'entrée du gaz G3 est située au niveau de la buse d'injection (6).
- 20
3. Dispositif pour préparer une poudre fonctionnalisée par atomisation selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé* en ce que l'entrée du gaz G3 est située dans la zone de solidification.
- 25
4. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3, *caractérisé* en ce que l'entrée du gaz G3 est dans la zone de CVD.
5. Dispositif pour préparer une poudre fonctionnalisée par atomisation selon l'une des revendications 1 à 4, *caractérisé* en ce qu'il comprend en outre une pompe en amont de l'entrée du gaz G3.
- 30
6. Dispositif pour préparer une poudre fonctionnalisée par atomisation selon l'une des revendications 1 à 5, *caractérisé* en ce qu'il comprend en outre une pompe et un moyen de chauffage en amont de l'entrée du gaz G3.
- 35

7. Dispositif pour préparer une poudre fonctionnalisée par atomisation selon l'une des revendications 1 à 6, *caractérisé* en ce qu'il comprend en outre une canalisation d'alimentation, en gaz G3, en contact avec le creuset (11).
- 5 8. Procédé de préparation d'une poudre fonctionnalisée par atomisation d'un matériau M1 et par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'un matériau M2, dans le dispositif selon l'une des revendications 1 à 7, selon les étapes suivantes :
- introduction d'un matériau M1 dans le creuset (11),
 - fusion du matériau M1,
 - 10 - optionnellement, alimentation du creuset (11) en gaz inerte G2,
 - alimentation de la cuve d'atomisation en gaz inerte G1 et en gaz G3, le gaz G3 étant un précurseur d'un matériau M2,
 - alimentation de la cuve d'atomisation en matériau M1 liquide, au moyen de la buse d'injection (6),
 - 15 - atomisation du matériau M1 au contact du gaz G1
 - dépôt par CVD d'une couche de matériau M2 sur le matériau M1 atomisé,
 - formation des gouttelettes de matériau M1 recouvertes du matériau M2,
 - récupération d'une poudre du matériau M1 fonctionnalisée avec le matériau M2.
- 20 9. Procédé de préparation d'une poudre fonctionnalisée selon la revendication 8, *caractérisé* en ce que le matériau M1 est un métal ou un alliage métallique.
- 25 10. Procédé de préparation d'une poudre fonctionnalisée selon l'une des revendications 8 et 9, *caractérisé* en ce que le matériau M2 est le silicium ou un métal de transition.

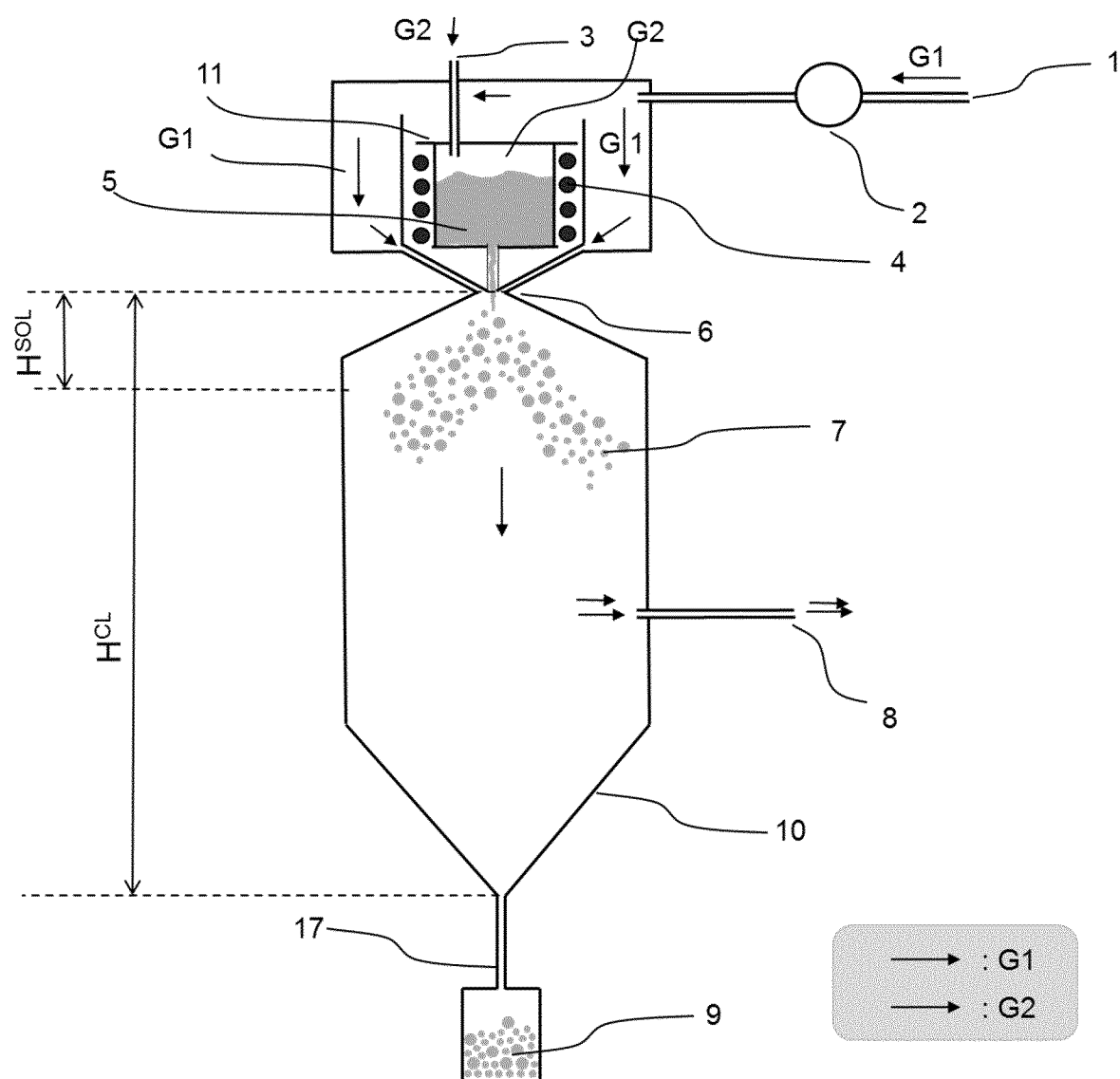


Fig. 1

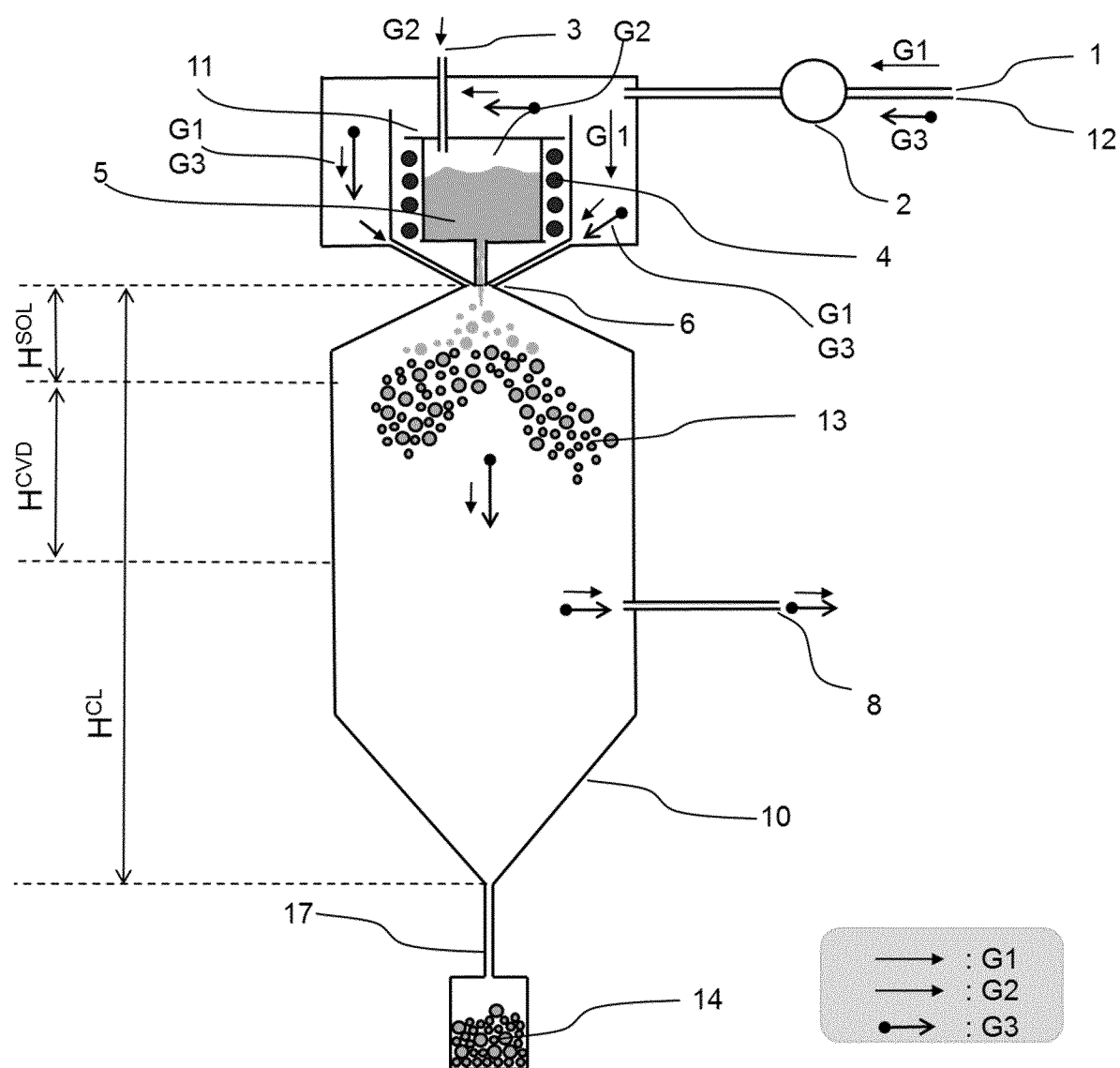


Fig. 2

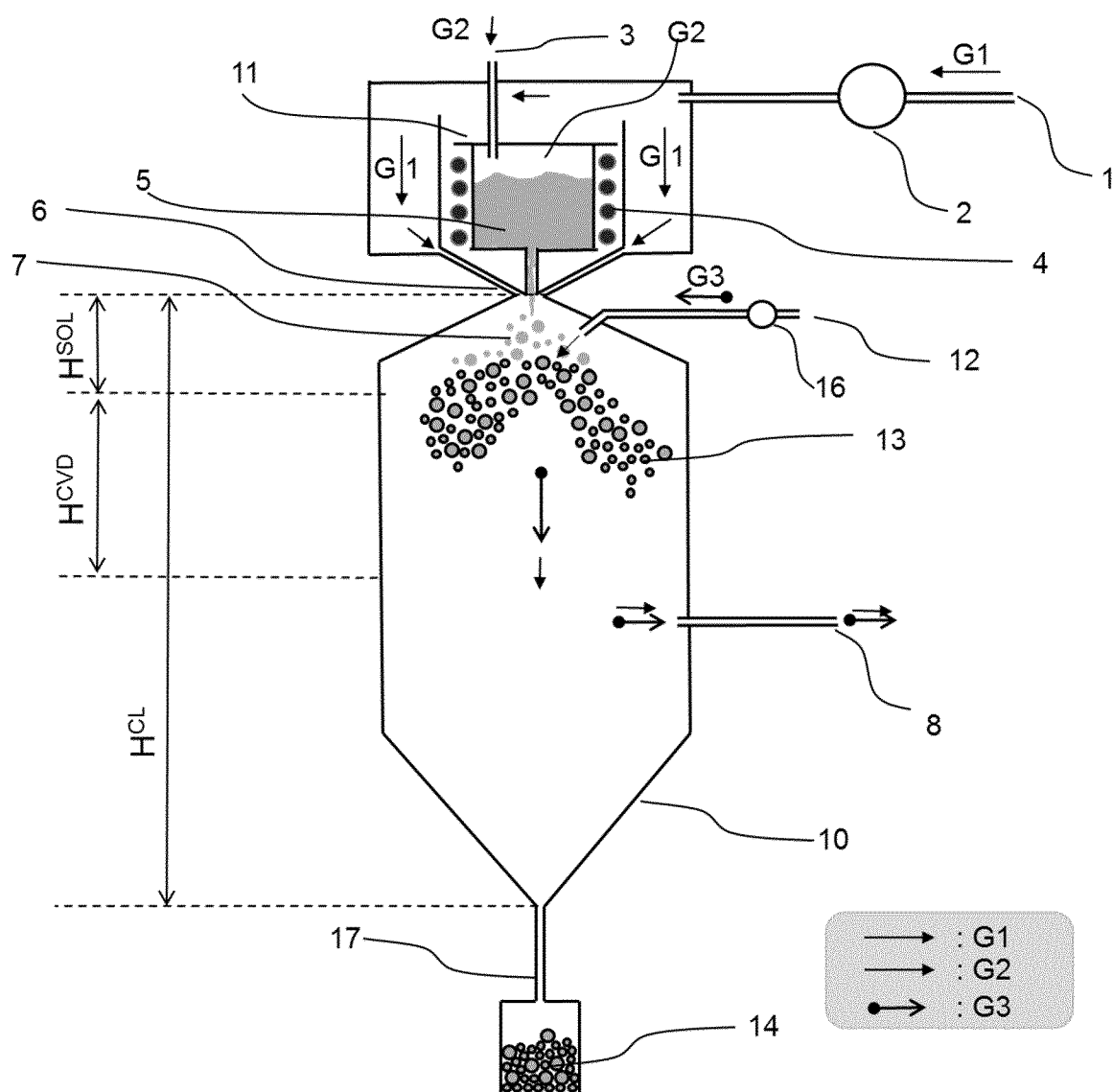


Fig. 3

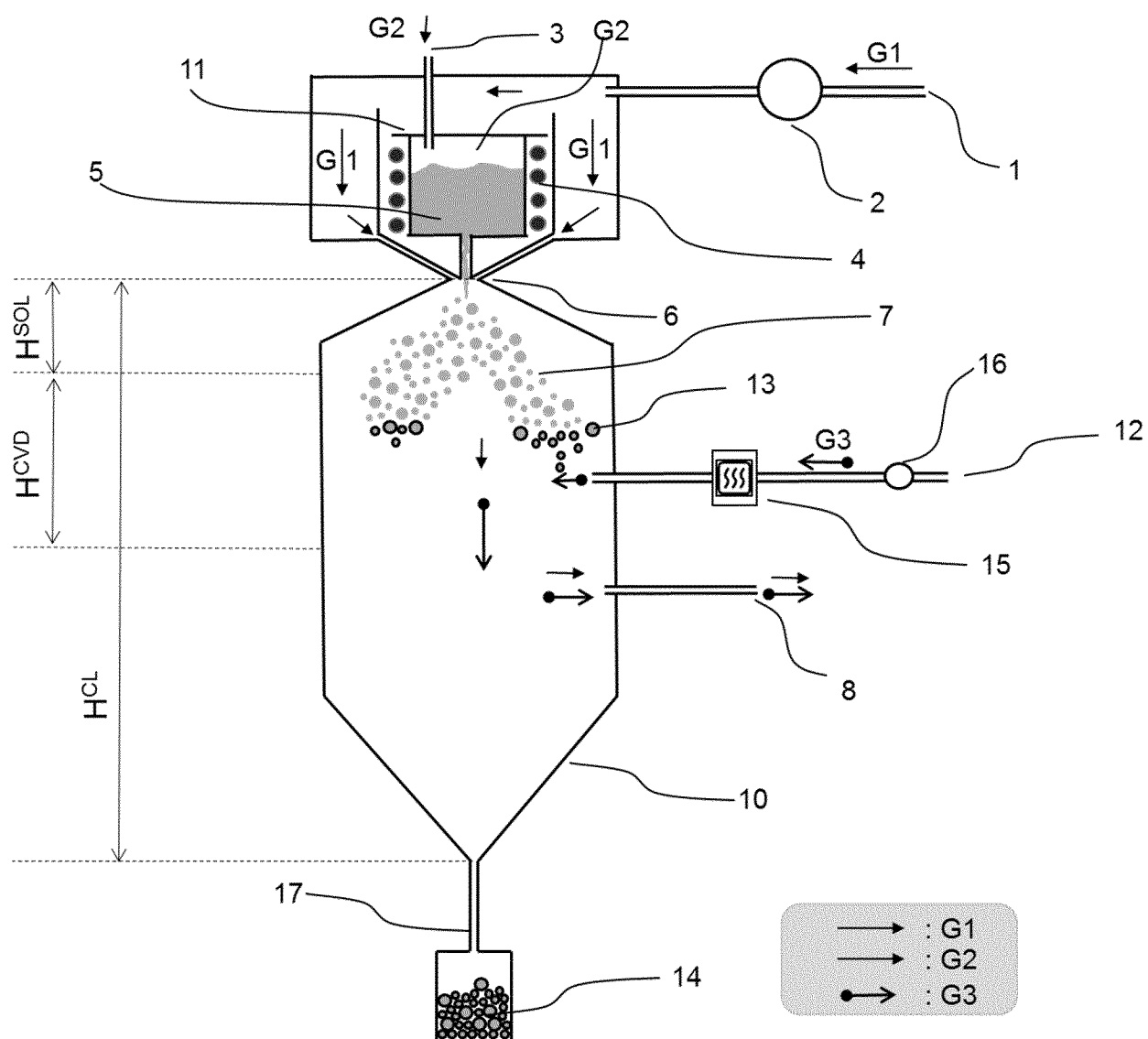


Fig. 4



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 832152
FR 1662283

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	JP S62 214602 A (NAMIKI PRECISION JEWEL CO LTD) 21 septembre 1987 (1987-09-21)	1,3,4	B22F9/04 B22F1/02
Y	* alinéa [0001]; figure 1 *	2-7	
X	JP H05 271719 A (TEIKOKU PISTON RING CO LTD) 19 octobre 1993 (1993-10-19)	1,3-5	
Y	* alinéas [0001] - [0006], [0016], [0025]; revendications 1-3; figures 1-2 *	2-7	
X	EP 1 295 658 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 26 mars 2003 (2003-03-26)	1-6	
Y	* alinéas [0069] - [0070], [0079] - [0089]; revendication 51; figure 1; exemple 1 *	2-7	
E	GB 2 546 284 A (RENISHAW PLC [GB]) 19 juillet 2017 (2017-07-19) * le document en entier *	8,9	
X	US 5 147 448 A (ROBERTS PETER R [US] ET AL) 15 septembre 1992 (1992-09-15)	1,8-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	* abrégé; figure 4 *	2-7	B33Y B22F
	* colonne 3, lignes 6-30 *		
	* colonne 3, ligne 60 - colonne 5, ligne 51 *		
A	US 5 372 629 A (ANDERSON IVER E [US] ET AL) 13 décembre 1994 (1994-12-13) * abrégé; figure 1 *	1-6,8-10	
	* colonne 3, ligne 21 - colonne 6, ligne 53 *		
A	EP 0 682 578 A1 (OSPREY METALS LTD [GB]) 22 novembre 1995 (1995-11-22) * alinéas [0012] - [0013], [0014] - [0017] *	8,9	
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 août 2017		Aliouane, Nadir	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 832152
FR 1662283

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 876 794 A (HUET DANIEL [FR]) 2 mars 1999 (1999-03-02) * abrégé; figures 4,5,7 * * colonne 2, lignes 13-46 * * colonne 4, lignes 45-60 * * colonne 5, lignes 50-67; revendications 1-19 * -----	1,5-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche 17 août 2017		Examineur Aliouane, Nadir	

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul

Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie

A : arrière-plan technologique

O : divulgation non-écrite

P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention

E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.

D : cité dans la demande

L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1662283 FA 832152**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-08-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP S62214602	A	21-09-1987	AUCUN	
JP H05271719	A	19-10-1993	AUCUN	
EP 1295658	A1	26-03-2003	CN 1500022 A	26-05-2004
			EP 1295658 A1	26-03-2003
			WO 0200379 A1	03-01-2002
GB 2546284	A	19-07-2017	AUCUN	
US 5147448	A	15-09-1992	AUCUN	
US 5372629	A	13-12-1994	CA 2070779 A1	10-04-1992
			EP 0504391 A1	23-09-1992
			JP H05503322 A	03-06-1993
			US 5372629 A	13-12-1994
			US 5589199 A	31-12-1996
			US 5811187 A	22-09-1998
			WO 9205902 A1	16-04-1992
EP 0682578	A1	22-11-1995	AU 5976294 A	29-08-1994
			BR 9406343 A	09-01-1996
			CN 1117276 A	21-02-1996
			DE 69423959 D1	18-05-2000
			DE 69423959 T2	17-08-2000
			EP 0682578 A1	22-11-1995
			ES 2146251 T3	01-08-2000
			JP H08506382 A	09-07-1996
			US 5749938 A	12-05-1998
			US 6059853 A	09-05-2000
			WO 9417941 A1	18-08-1994
			ZA 9400731 B	29-09-1994
US 5876794	A	02-03-1999	AT 170101 T	15-09-1998
			AU 2889595 A	15-01-1996
			CA 2193492 A1	28-12-1995
			DE 69504346 D1	01-10-1998
			DE 69504346 T2	01-04-1999
			EP 0766595 A1	09-04-1997
			ES 2122651 T3	16-12-1998
			FR 2721231 A1	22-12-1995
			JP H10503806 A	07-04-1998
			TW 343165 B	21-10-1998
			US 5876794 A	02-03-1999
			WO 9535158 A1	28-12-1995
			ZA 9505150 B	29-04-1996

EPO FORM P0465

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

