

①9



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

①1 CH 676681 A5

⑤1 Int. Cl.⁵: B 22 F 9/14**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

①2 **FASCICULE DU BREVET** A5

②1 Numéro de la demande: 2253/88

②2 Date de dépôt: 13.06.1988

②4 Brevet délivré le: 28.02.1991

④5 Fascicule du brevet
publié le: 28.02.1991⑦3 Titulaire(s):
Battelle Memorial Institute, Carouge GE⑦2 Inventeur(s):
Boswell, Peter, Carouge GE
Berce, Tatiana, Genève
Negaty, Guy (-Hindi), Onex⑦4 Mandataire:
Blasco Dousse, Carouge GE⑤4 **Procédé de pulvérisation de métaux en particules.**

⑤7 L'invention a pour objet un procédé pour pulvériser en particules par action d'un arc électrique un échantillon de métal placé sur un support dans une enceinte fermée contenant un gaz qui se dissocie sous l'effet de l'arc électrique, procédé suivant lequel le métal fond au moins partiellement sous l'action de l'arc, le gaz pénètre dans le métal en fusion et s'y dissout, de préférence dans une zone plus chaude de l'échantillon, de reassocie et, en raison de l'énergie de liaison, provoque l'ébullition du métal fondu sous forme de vapeur métalliques, le métal fondu se déplace par convection de cette zone plus chaude vers une zone moins chaude où la pression de l'arc est réduite et où la solubilité du gaz diminue, et ce faisant, le gaz s'échappe du métal en fusion en formant des bulles dont l'éclatement engendre la formation de particules métalliques, la vitesse de ce processus dépendant de la différence de température entre les zones plus chaudes et moins chaudes.

Description

La présente invention a pour objet un procédé de pulvérisation d'un métal ou un alliage métallique en particules, notamment par l'action d'un arc électrique (plasma) qu'on fait agir sur un échantillon de métal placé dans une enceinte contenant un gaz susceptible d'être activé (par dissociation par exemple) sur l'effet de ce plasma dû à l'arc électrique. Dans un tel procédé, le métal soumis à l'arc électrique fond au moins partiellement (par exemple en surface) et le gaz activé se dissout dans le métal fondu, particulièrement dans la zone la plus chaude de celui-ci. A l'état dissous, les atomes du gaz dissocié se réunissent et l'énergie ainsi dégagée provoque l'ébullition et la vaporisation du métal fondu. Lorsque l'arc est intense et réparti sur une surface relativement faible de l'échantillon, le dégagement de vapeur est intense et cette vapeur se condense en particules sub-microniques (poussière ou fumées) qu'on peut ensuite récolter. Par ailleurs, sous l'effet de la chaleur, le métal fondu est animé de mouvements de convection et ce faisant, le gaz dissous est entraîné par le déplacement du métal dans une zone moins chaude de l'échantillon (car soustraite à l'influence directe de l'arc) et d'où, la pression ambiante se réduisant alors d'autant, le gaz dissous se dégage en produisant des bulles dont l'éclatement engendre la formation de particules plus grosses que celles qui résultent de la condensation de la vapeur et, notamment, de l'ordre de plusieurs μm à plusieurs centaines de μm .

Il est à noter que, suivant les conditions de fonctionnement de l'arc et d'autres paramètres opératoires tels que dimensions de l'électrode et de l'échantillon, nature du métal à pulvériser, on peut favoriser plutôt le phénomène de vaporisation (production de particules de l'ordre du μm à moins), ou plutôt celui de la formation des bulles (spattering). Ainsi, la densité énergétique de l'arc (et, partant, la température qui en résulte) influe sur la distribution fumées/particules. Avec un arc court, étroit et dense, il y a surtout vaporisation du métal; avec un arc plus long et moins intense (moins stable aussi) on favorise la formation des particules par éclatement.

La technique évoquée de façon générale ci-dessus a fait l'objet de plusieurs publications, notamment les documents suivants:

Le brevet US-A 4 376 740 (NAT. RES. INST. METALS) décrit un procédé suivant lequel on projette un courant d'hydrogène activé par un arc électrique ou un plasma sur une masse en fusion d'un métal ou d'un alliage métallique ce qui provoque la pulvérisation de ce métal en particules inférieures à 10 μm . Comme sources d'hydrogène activé, on cite l'hydrogène élémentaire, NH_3 , CH_4 , C_2H_6 , le propane et l'éthylène. Cet hydrogène activé peut être dilué par un gaz rare comme He, Ne, Ar, etc... Le métal en poudre est entraîné par le courant d'hydrogène dans une conduite aboutissant à un récipient de décantation dans le fond duquel il se dépose.

Le document US-A 4 482 134 (NAT. RES. INST. METALS) décrit un procédé et un dispositif analogue à ceux du précédent document, mais comprenant, en plus, des moyens pour empêcher que les particules fraîchement pulvérisées ne s'agglomèrent et forment des amas de plus de 5 μm . Ces moyens consistent à refroidir rapidement les particules nouvellement formées grâce à un courant de gaz et à les entraîner par ce courant de gaz dans un réceptacle où elles se déposent par sédimentation.

Le document US-A 4 689 075 concerne un procédé pour produire des poudres ultra-fines à partir de métaux ou de céramiques, c'est-à-dire des particules nettement inférieures à 1 μm . Ce procédé consiste à pulvériser simultanément au moins deux matériaux différents au moyen d'arcs électriques sous une pression de 6665.1184 Pa à 303 975 Pa de gaz tels que hydrogènes, azote, oxygène, ainsi que des mélanges de ces gaz, à entraîner les particules fraîchement formées à partir de ces matériaux différents par un courant de ce gaz et à faire en sorte que, avant de se déposer par sédimentation, ces particules différentes se mélangent lorsqu'elles sont encore en suspension dans le gaz. D'après les conditions opératoires décrites dans ce document, il semble que les particules produites résultent d'un processus de vaporisation plutôt que de l'éclatement des bulles de gaz s'échappant de la matière en fusion.

De même, le document JA-59 190 302 (DAIDO TOKUSHUKO) décrit la fabrication de particules super-fines en soumettant un métal, un semi-conducteur ou un alliage à une fusion dans un arc électrique en présence d'hydrogène ou d'azote ou d'un gaz engendrant la formation d'hydrogène. D'après ce document, le métal en fusion est contenu dans un cylindre disposé axialement en regard d'une électrode donnant naissance à un arc électrique et muni d'un piston agissant sur ce métal fondu de manière à maintenir son niveau constant par rapport à l'électrode et ainsi, de garder constants la longueur, la tension et le courant de l'arc électrique.

Quoique les techniques connues à ce jour soient intéressantes, elles présentent les inconvénients suivants: malgré les moyens mis en œuvre pour refroidir le support sur lequel le métal à pulvériser est placé, l'échauffement violent auquel il est soumis tend, au bout d'un temps de travail relativement court de l'ordre d'une fraction de minute à quelques minutes, à créer des conditions d'équilibre thermique et chimique peu favorables à la pulvérisation et celle-ci se ralentit ou même s'arrête complètement. Quoiqu'on ne connaisse pas exactement les raisons de ce ralentissement, on peut imaginer que la différence de température entre les zones où le gaz se dissout et celles des zones où le gaz s'échappe se réduit progressivement ce qui diminue l'échange gazeux entre ces zones.

Ainsi, plus la zone de métal fondu s'étend (ce qui résulte normalement de l'application continue de l'arc), plus le gaz qui se dissout dans la zone la plus chaude devient moins concentré dans la zone moins

chaude qui entoure l'arc; en conséquence, la formation des bulles se ralentit ainsi que la phénomène de «spattering».

Par ailleurs, la vapeur métallique qui se dégage en regard de la zone directement soumise à l'arc finit par faire écran à celui-ci et empêche le gaz activé de venir au contact du métal en fusion. Le rendement effectif en est diminué d'autant.

De plus, en raison des modifications susmentionnées qui se produisent au cours du temps, le régime de fonctionnement de la pulvérisation varie et, en conséquence, la répartition entre la production de particules fines (résultant de la condensation des vapeurs) et plus grossières (spattering) varie également. Ainsi, si au début du fonctionnement de l'arc on peut n'avoir que des particules fines produites par ébullition, après un certain temps de fonctionnement on peut avoir un mélange de particules produites simultanément par ébullition et par spattering. En fait, les procédés connus jusqu'à présent ne permettent pas de sélectionner soit l'ébullition seule, soit le spattering seul, soit un mélange des deux. Les présents inventeurs ont cherché à remédier aux inconvénients susmentionnés et y sont parvenu grâce au procédé résumé à la revendication 1.

En bref, il s'agit de créer une alternance de périodes «actives» et «passives» c'est-à-dire de périodes durant lesquelles le métal est soumis à l'arc électrique et tend progressivement vers un équilibre thermique et chimique dynamique, (période active) ces périodes alternant avec des périodes (passives) durant lesquelles on élimine la vapeur métallique produite par ébullition et pendant laquelle le métal se refroidit suffisamment pour que les conditions thermiques et chimiques favorables à la pulvérisation soient rétablies au début de la période active suivante. Par ailleurs, on peut également faire en sorte que la poussière (ou fumée) métallique produite par condensation de la vapeur s'éloigne de la zone de travail soumise à l'arc électrique, ce résultat pouvant être obtenu, par exemple, par condensation de la poussière sur une surface attirant les particules de celle-ci ou par entraînement et sédimentation de ces particules dans un réceptacle approprié. Le rendement initial de l'opération de pulvérisation, perturbé à la fin de la période active précédente par la présence, dans la zone soumise à l'arc électrique, de la vapeur métallique, est ainsi rétabli au début de la période active qui suit.

La durée des périodes actives et passives est très variable et dépend de nombreux facteurs, notamment la nature du métal à pulvériser, des paramètres opératoires de l'arc électrique, de la dimension des particules métalliques et du rapport volumique ou pondéral entre les particules de dimensions généralement microniques (produites par l'éclatement des bulles de gaz) et les particules sub-microniques résultant de la condensation de la vapeur du métal.

Le choix de la durée des périodes actives et passives est également dicté par la nature des particules qu'on désire produire. Ainsi, s'il s'agit de produire exclusivement des particules sub-microniques (fumées), la durée de la période active sera déterminée de manière à se terminer avant que le spattering n'apparaisse, c'est-à-dire avant que les phénomènes de dégagement du gaz dissous se produisent.

Si on veut favoriser le spattering seul (aux dépens de la production de fumées), on réglera les paramètres de l'arc électrique en conséquence: densité énergétique, longueur de l'arc, intensité, etc., c'est-à-dire afin de minimiser autant que possible le phénomène d'ébullition et on déterminera la durée de la phase active en fonction de l'évolution de l'opération, notamment de son ralentissement.

En principe, les périodes actives et passives sont de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes, par exemple de 5 sec à 5 min et se déterminent, suivant les besoins, par l'expérience. Il est bien évident que la durée des périodes actives peut être identique ou différente de la durée des périodes passives.

Pour temporairement soustraire l'échantillon de métal à pulvériser à l'action de l'arc électrique, on peut soit interrompre celui-ci en coupant le courant électrique, soit éloigner l'échantillon de la zone d'action de l'arc. Les formes d'exécutions correspondantes sont décrites ci-après à l'aide du dessin annexé.

La fig. 1 représente schématiquement un dispositif de pulvérisation d'un métal par action d'un arc électrique sous atmosphère d'hydrogène dilué dans un gaz inerte.

La fig. 2 représente schématiquement à échelle fortement agrandie un détail du processus de pulvérisation.

La fig. 3 représente schématiquement à échelle agrandie une modification du support de l'échantillon à pulvériser.

Le dispositif illustré par la fig. 1 comprend une enceinte 1 de pulvérisation étanche contenant un support 2 d'un échantillon 3 d'un métal à pulvériser et, en regard de cet échantillon, une cathode 4 en zircon/tungstène, ou tungstène thorié (ou autre matériau réfractaire conducteur). Cette cathode 4 est équipée d'un circuit de refroidissement 5 par un liquide, d'une arrivée de courant 6 reliée à un générateur non représenté et d'un organe 7 de déplacement vertical raccordé à un levier 8 articulé en 9.

Entourant le support 2 refroidi par circulation de liquide par un circuit 10, l'enceinte 1 comporte encore un réceptacle 11 dans lequel les particules 12 du métal pulvérisé se déposent. Ce réceptacle est également refroidi par un courant de liquide 10a, de même que l'enceinte 1, elle-même, par le courant 10b.

L'enceinte 1 comprend encore une arrivée de gaz 12 et une sortie 13 de celui-ci reliée à un dispositif de sédimentation (par exemple un cyclone), non-représenté, des poussières ultra-fines produites par vaporisation directe. Ce gaz peut être de l'hydrogène ou un mélange d'hydrogène et d'argon, par exemple un

mélange en volume contenant 5–50% d'H₂. L'électrode 4 (cathode) est reliée à la borne négative du générateur de courant tandis que l'enceinte est reliée à la borne positive de celui-ci.

Lors de la mise en fonctionnement du présent dispositif, on abaisse la cathode vers l'échantillon 3 par l'intermédiaire de l'organe de levage 7, 8 de manière que l'arc 14 jaillisse entre l'électrode et l'échantillon 3 (voir fig. 2). Le métal s'échauffe, fond et, dans la zone directement soumise à l'arc, il bout et se vaporise tel qu'indiqué par les flèches 15. Le gaz remplissant l'enceinte, par exemple sous une pression de 13 332.237 à 106 657.89 Pa, se dissout dans le métal fondu, plus particulièrement dans la zone 14 directement soumise à l'arc électrique où il est activé par dissociation, puis entraîné par les mouvements thermiques du métal au dehors de la zone 14 la plus chaude, il a tendance à former des bulles 16 qui, en éclatant à proximité de la surface du métal fondu, projettent celui-ci au dehors du support 2 sous forme de petites gouttelettes ou particules (souvent sphériques), de l'ordre de quelques fractions de μm à quelques dizaines ou centaines de μm (ou plus), qui, après solidification par refroidissement, s'accumulent (12) dans le réceptacle 11. Les bulles qui pourraient se former dans la zone d'échantillon directement soumise à l'arc électrique ne peuvent éclater comme les bulles 16 à cause de la pression de l'arc.

A la fin de la période active de fonctionnement de l'arc, le processus se ralentit ou cesse pour les raisons expliquées plus haut; on arrête alors le courant et laisse l'échantillon refroidir le temps correspondant à la période passive susmentionnée, puis on réenclenche l'arc et ainsi de suite. La poudre métallique qui se forme par éclatement des bulles 16 dans la zone avoisinant l'arc (voir fig. 2) est projetée au dehors et s'accumule dans le récipient 11. Les fumées 15 (poudre sub-micronique) formées par condensation, dans l'atmosphère de l'enceinte, de la vapeur qui se dégage de la zone directement soumise à l'effet de l'arc sont entraînées en 13 et sont recueillies comme indiqué plus haut. En variante on peut intercaler un écran sur le trajet des fumées, par exemple une paroi amovible sur laquelle ces poussières se déposent (par exemple électrostatiquement) et qu'on peut ultérieurement recueillir. Le présent appareil permet donc de sélectionner les poudres métalliques suivant la dimension des particules. Il est à noter que si, lors de l'interruption de l'arc, on trempe la pointe de la cathode dans l'échantillon fondu, une pellicule du métal de celui-ci adhère à la cathode. Il est possible alors, lors du réenclenchement de l'arc, d'inverser les polarités momentanément, ce qui provoque la pulvérisation de ce film de métal adhérent à la cathode.

Au lieu d'interrompre et de réenclencher l'arc de manière périodique, on peut soustraire temporairement l'échantillon à l'influence de l'arc en l'en éloignant physiquement.

La fig. 3 représente un support 22 en matière réfractaire conductrice comportant une tige 23 mobile en rotation par un mécanisme non représenté, mais usuel. Ce support comporte deux alvéoles 24a, 24b contenant chacune un échantillon de métal à pulvériser. Chacune des alvéoles peut être présentée, tour à tour, en regard de l'arc électrique 14 (de la même manière que l'échantillon unique 3 représenté à la fig. 1) et, lorsqu'un des échantillons est en phase active, l'autre est en phase passive. Le passage d'une position à l'autre peut se faire progressivement (rotation lente), ou pratiquement sans transition (pas rapides de 180°).

Bien entendu, le nombre d'alvéoles porteuses d'échantillons pourrait être supérieur à 2 (4, 6 ou plus) ou même l'échantillon pourrait se présenter sous forme d'un anneau plein tournant régulièrement et dont chaque portion se trouve, de manière continue, sous l'influence de l'arc électrique.

Les métaux qu'on peut pulvériser par le présent procédé sont nombreux et comprennent les métaux communs et les métaux précieux. Parmi les métaux communs, on cite Al, Fe, Ni, Cu, Mn, Cr, W, Ni, etc. et leurs alliages. Parmi les métaux précieux, on cite Ag, Au, Pd, Pt, Rh, etc.

Il est à noter que dans le présent procédé, la pulvérisation par éclatement est favorisée, par rapport à la vaporisation, par la sursaturation du métal en gaz dissous. Une telle sursaturation résulte de la fusion et solidification répétée de la couche externe de métal de l'échantillon; il est donc avantageux, dans ce cas, de prévoir, outre des densités énergétiques de l'arc appropriées, des périodes actives et passives plutôt courtes, par exemple de l'ordre de 10 à 40 sec.

La pression dans l'enceinte influe également sur la contribution respective des phénomènes de vaporisation et de spattering; les pressions optimales pour le spattering sont aux alentours de 97 325.392 – 99 991.776 Pa.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Exemple 1

On a utilisé un dispositif conforme à celui représenté schématiquement à la fig. 1. L'enceinte 1 est une enceinte Balzers de 1 m³ refroidie à l'eau. Le creuset est en cuivre refroidi à l'eau de 6,3 cm de diamètre relié à l'enceinte par un pilier vertical. L'électrode est en tungstène-thorié de 6,4 mm de diamètre, refroidie à l'eau. L'enceinte est reliée à un système de 2 pompes Balzers, une pompe primaire et une pompe à diffusion. Le gaz est un mélange H₂ de 20 à 50% H₂ en volume. Le générateur peut fournir un arc de 50 à 200 A environ.

Pour les essais, on a placé un échantillon de métal (environ 5 à 30 g) sous forme de copeaux sur son support, on a rempli l'enceinte (après l'avoir rincée à l'argon) du mélange de gaz choisi sous un faible débit de 5 à 10 l/h (pression environ 98 659 Pa). Les gaz sont fournis par des cylindres de type courant

équipés de détendeurs et rotamètres. Après avoir amorcé l'arc en rapprochant l'électrode du creuset (5mm), on a éloigné ces éléments (10 mm) et on a réglé l'intensité durant la période active à une valeur inférieure au courant d'amorçage. A la fin de la période active, on a coupé le courant, laissé refroidir le tout pendant la durée de la période passive, puis remis l'arc en marche comme auparavant. La poudre fine (inférieure à 1 μm) a été récoltée dans un cyclone installé sur la tuyauterie d'évacuation 13 tandis que la poudre plus grossière (entre 1 et 100 μm environ) s'est déposée dans le bac 11.

Les résultats obtenus dans le cas de l'argent, le palladium ainsi qu'un alliage Ag/Pd (70/20) figurent au tableau qui suit:

A noter que la durée expérimentale est donnée au tableau par le nombre de cycles de travail, c'est-à-dire le nombre de périodes actives de PA (PA = périodes actives en minutes). Les essais de contrôle ont été effectués pendant une période active unique correspondant à la somme des périodes actives des tests. Le chiffre figurant entre parenthèse aux 2 dernières colonnes exprime de façon approximative, le gain (en vitesse de pulvérisation) qu'on observe en opérant suivant le principe de l'invention.

Tableau 1

Métal	I (A)	% H ₂	Nb. de cycles	Temp (min)		Rendement: mg/sec (facteur d'amélioration)	
				PA	PP	particules fines (fumée)	particules grosses (spatter)
Pd	160	20	—	—	—	2,7 —	6,3 —
	120	20	4	0,5	0,17	14,0 (4x)	14 (2x)
	160	40	—	—	—	2,7 —	2,2 —
Ag	120	40	4	0,4	0,17	21 (8x)	14 (6x)
	150	20	—	—	—	1,7 —	8,7 —
	120	20	12	0,5	3,5	9,9 (6x)	11,2 (1,3x)
Ag/Pd	120	40	—	—	—	11,5 —	21,4 —
	120	40	8	0,5	3,5	13,5 (1x)	13,2 (0,7x)
	180	20	—	—	—	1,1 —	≈ 1 —
	150	20	5	0,5	0,17	7,4 (7x)	3,7 (4x)
	150	40	—	—	—	4,3 —	1,2 —
	120	40	5	0,5	0,17	11,7 (3x)	2,6 (2x)

PA = Période active

PP = Période passive

Exemple 2

On a pulvérisé un alliage fer/nickel 50/50 en poids dans les conditions suivantes:

Mélange gazeux H₂ 25/75 en volume à 98 659 Pa.

Electrode de 6,3 mm de diamètre en tungstène (avec 2% de thorium) placée à 5 mm de l'échantillon (en régime actif).

Creuset de cuivre refroidi.

Arc de 30 V, 150 A. Durée de périodes actives et passives, 1 minute. On a observé principalement, dans ces conditions, la formation de particules très fines (de l'ordre de 0,5 à 1 μm) avec un rendement de plus de 200 g/h. A titre comparatif, en opérant en continu (sans périodes passives), le rendement n'était que de 94 g/h.

Exemple 3

On a procédé comme ci-dessus dans le cas d'un alliage Cu/Ni 50/50 en poids. Les conditions opératoires étaient les suivantes:

Mélange gazeux H₂/Ar 30/70 en volume; 99 992 Pa.

Electrode comme à l'exemple 3, placée à 3 mm de l'échantillon reposant sur un creuset de cuivre refroidi à l'eau.

Arc 25 V, 180 A. Périodes actives et passives comme à l'Exemple 3.

Résultats: formation de plus de 200 g/h de particules en grande majorité très fines (0,15 à 1,7 μm). Essai comparatif sans périodes de repos: rendement 96 g/h.

Exemple 4

Suivant la présente invention, on peut également travailler en présence d'un gaz susceptible de réagir avec le métal à pulvériser en fusion et de donner un composé de ce gaz et de ce métal. Tel est le cas du titane pulvérisé en atmosphère d'azote/H₂ 90/10 en volume sous 98 659 Pa, 40 V, 200 A, électrode comme ci-dessus (mais de 3,5 mm de diamètre). Périodes actives et passives, 1 min. On a ainsi obtenu plus de 20 g/h de nitrure de titane en particules de l'ordre de 0,1 µm en majorité. L'essai comparatif en continu n'a fourni que 5 g/h de ce matériau.

Exemple 5

On a procédé à la pulvérisation du cuivre dans les conditions suivantes:
H₂/Ar 30/70; 98 659 Pa; 20 V; 150 A; électrode de tungstène à 1% de Th, de 6,4 mm placée à 8 mm de l'échantillon; creuset de graphite; périodes actives 1 min, périodes passives 1,5 min. On a ainsi obtenu 46 g/h de particules principalement comprises entre 5 et 50 µm. En opérant en continu, le rendement était inférieur à 2 g/h.

Avec le même métal, mais en procédant comme suit:
H₂/Ar 10/90; 99 992 Pa; 20 V, 180 A, électrode de W à 2% de Th, de 3,5 mm placée à 3 mm de l'échantillon, creuset graphite, périodes actives et passives, 1 min, on a obtenu des particules de l'ordre de 0,1 µm et moins avec un rendement de 30 g/h. En continu, 5 g/h.

Exemple 6

On a pulvérisé un alliage Al/Fe 94/6 en poids en particules supérieures en moyenne, à 2 µm avec un rendement dépassant 50 g/h en gérant comme suit:
H₂/Ar 20/80 en volume; 98 659 Pa; 17 V, 120 A; électrode de W à 2% de Th de 6,3 mm placée à 8 mm du substrat; creuset de cuivre. Périodes actives et passives 1 min. En continu, le rendement en poudre était négligeable.

On voit, de par les exemples qui précèdent, que, mis à part le mode opératoire discontinu qui permet d'élever le rendement de la pulvérisation de façon spectaculaire, il est possible de faire varier la taille moyenne des particules pulvérisées en agissant sur les divers paramètres régissant la pulvérisation, à savoir la pression du gaz dans l'enceinte, la nature de l'électrode et sa dimension et la distance entre elle et l'échantillon ainsi que l'intensité de l'arc électrique. Plus la surface de la zone de l'échantillon soumise à l'arc est grande, plus la proportion de poussière (résultant de la vaporisation) est grande; à la limite, si le métal est très fusible, la période active est longue et l'arc très intense, toute la surface du métal entre en fusion et la production de «fumées» (particules fines) domine. De plus, comme on l'a vu on peut, à volonté, régler les paramètres opératoires pour obtenir, soit des fumées (particules fines) soit du «spatter» particules plus grosses, soit les deux.

Revendications

1. Procédé pour pulvériser en particules par action d'un arc électrique un échantillon de métal placé sur un support dans une enceinte fermée contenant un gaz qui se dissocie sous l'effet de l'arc électrique, procédé suivant lequel le métal fond au moins partiellement sous l'action de l'arc, le gaz pénètre dans le métal en fusion et s'y dissout, de préférence dans une zone plus chaude de l'échantillon, se reassocie et, en raison de l'énergie de liaison, provoque l'ébullition du métal fondu sous forme de vapeur métallique, le métal fondu se déplace par convection de cette zone plus chaude vers une zone moins chaude où la pression de l'arc est réduite et où la solubilité du gaz diminue, et ce faisant, le gaz s'échappe du métal en fusion en formant des bulles dont l'éclatement engendre la formation de particules métalliques, la vitesse de ce processus dépendant de la différence de température entre les zones plus chaudes et moins chaudes, caractérisé en ce que, cycliquement:

(i) on fait agir l'arc sur le métal, au cours d'une période dite active, jusqu'à ce que, la réaction tendant vers un équilibre dynamique et le dégagement de la vapeur métallique diminuant la concentration du gaz activé au contact du métal en fusion, les conditions opératoires deviennent insuffisantes pour assurer une pulvérisation et une vaporisation efficaces;

(ii) on soustrait le métal à l'influence de l'arc au cours d'une période dite passive pendant laquelle on élimine cette vapeur métallique et pendant laquelle l'échantillon se refroidit et se recrée un déséquilibre thermique entre lesdites zones du système; puis on rétablit les conditions opératoires initiales indiquées sous (i).

2. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel la vapeur métallique qui se dégage de la zone la plus chaude se condense en particules extrêmement fines formant une poussière qui se répand dans l'atmosphère de l'enceinte, caractérisé en ce qu'on élimine cette poussière en la faisant se déposer de manière à la recueillir.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la durée des périodes actives et passives est égale ou différente et qu'elle est comprise entre 5 secondes et 5 minutes.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soustrait l'échantillon à l'influence de l'arc en coupant le courant alimentant celui-ci ou en éloignant physiquement l'échantillon de son champ d'action.

5 5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'on place l'échantillon à pulvériser à la périphérie d'un plateau horizontal tournant et que, pour éloigner cet échantillon, à la fin de la période active, de la zone soumise à l'arc électrique, on fait tourner ce plateau d'une valeur angulaire déterminée.

6. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le plateau comporte deux ou plusieurs échantillons répartis régulièrement et que chaque échantillon est placé, tour à tour, en face de l'arc pendant leur période active, les autres échantillons étant alors dans une période passive.

10 7. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'échantillon est placé à la périphérie d'un plateau support tournant, de manière à constituer un anneau, et qu'on fait tourner cet anneau de façon à progressivement présenter chacun de ses éléments à pulvériser à l'influence de l'arc électrique.

8. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'après avoir coupé l'alimentation de l'arc, on trempe la cathode dans le métal fondu de l'échantillon de façon qu'une pellicule de ce métal se dépose à la pointe de la cathode, puis qu'au début de la période active suivante on remet l'arc en marche avec une polarité inversée ce qui provoque une pulvérisation efficace du métal de ce film.

9. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz utilisé est un gaz diatomique, seul ou en mélange avec un gaz rare.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que le gaz est de l'hydrogène mélangé à de l'argon en proportion volumique de 5% à 50%.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la pression du gaz est de 93 325.658 Pa à 101 325 Pa.

12. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les particules produites par la pulvérisation par éclatement ont une taille comprise entre une fraction de μm et quelques centaines de μm .

13. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la poussière formée par condensation de la vapeur est composée de particules submicroniques.

14. Dispositif pour mettre en œuvre le procédé de pulvérisation selon l'une des revendications 1-13, caractérisé en ce qu'il comprend une enceinte de pulvérisation étanche comportant un support conducteur porte-échantillon à pulvériser, en regard de ce support une électrode en matériau conducteur réfractaire, des moyens mobiles destinés à éloigner ou rapprocher l'électrode de l'échantillon à pulvériser, des moyens pour admettre un gaz dans l'enceinte et pour balayer celle-ci par ce gaz, des moyens pour récolter la poudre métallique formée par la pulvérisation et la vaporisation et des moyens pour créer un arc électrique entre l'électrode et l'échantillon et son support.

15. Dispositif suivant la revendication 14, caractérisé en ce que les moyens pour récolter la poudre métallique permettent également de trier cette poudre suivant la grosseur des particules.

16. Dispositif suivant la revendication 15, caractérisé en ce que les moyens destinés à recueillir les particules les plus grosses consistent en un bac disposé coaxialement autour du support porte-échantillon dans lequel ces particules se déposent par gravitation.

17. Dispositif suivant la revendication 15, caractérisé en ce que les particules fines sont entraînés par le gaz circulant dans l'enceinte celle-ci comportant, intercalée sur le trajet de ce gaz, soit un écran à la surface duquel ces particules se déposent, soit un cyclone dans lequel les particules sont recueillies par sédimentation.

FIG. 1

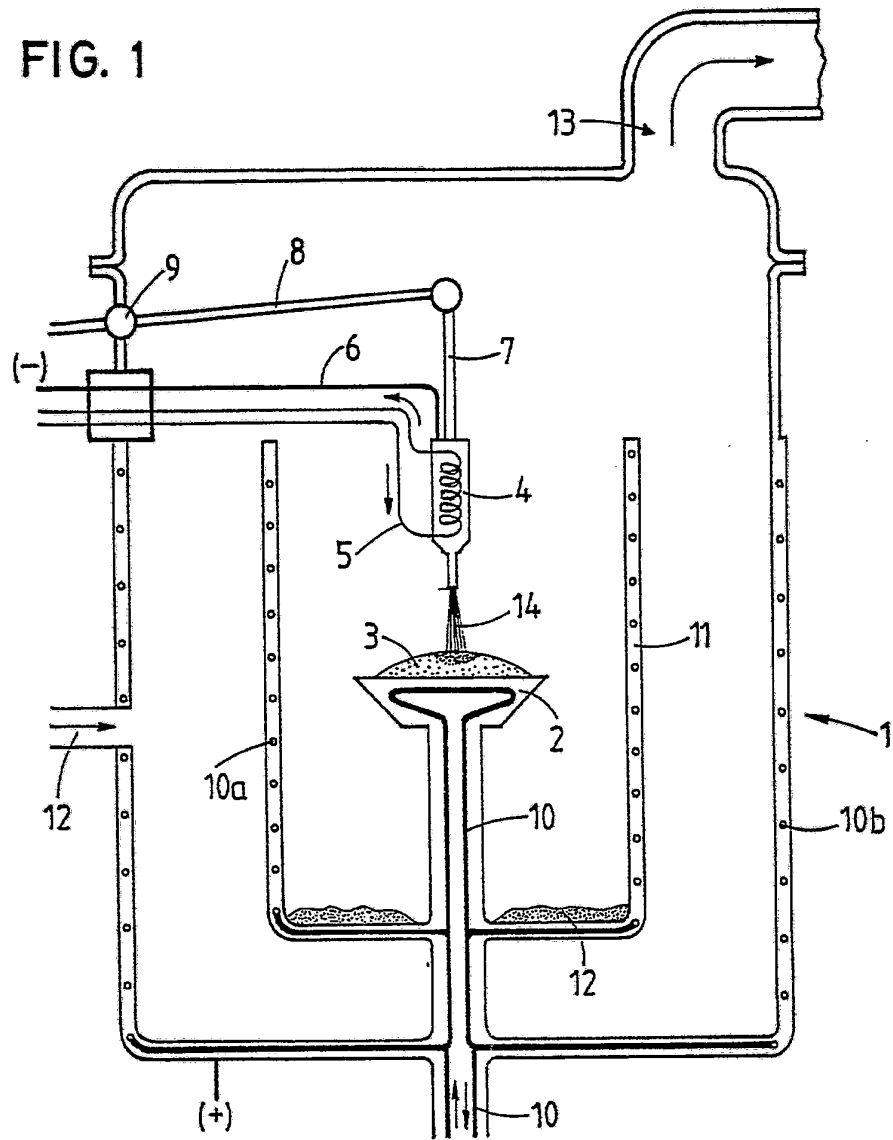


FIG. 2

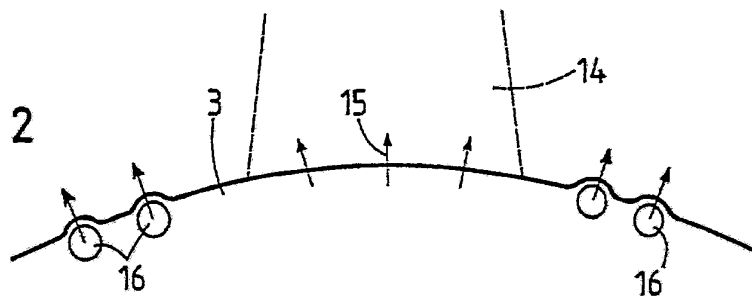


FIG. 3

