

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 582 973

②① N° d'enregistrement national :

86 08054

⑤① Int Cl⁴ : B 23 K 9/24.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 4 juin 1986.

③① Priorité : SE, 5 juin 1985, n° 8502765-4.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 50 du 12 décembre 1986.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : AGA AKTIEBOLAG. — SE.

⑦② Inventeur(s) : Jan Olof Johansson, Tomasz Niklewski,
Jan-Erik Andersson et Lars Erik Edshammar.

⑦③ Titulaire(s) :

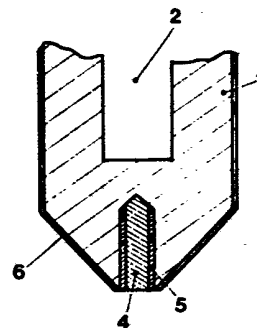
⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,
Schrimpf, Warcoin et Ahner.

⑤④ Electrode à arc.

⑤⑦ L'invention concerne une électrode à arc.

Une électrode utilisable pour des traitements par arc élec-
trique est constituée par un support 1 dans lequel est disposé
un insert de zirconium ou de hafnium 4 cimenté et trempé ou
recouvert par diffusion, la zone de diffusion 5 étant constituée
par un composé possédant un point de fusion très élevé
supprimant les réactions entre le support et l'insert.

Application notamment aux électrodes de soudage à l'arc.



FR 2 582 973 - A1

1.

La présente invention concerne une électrode à arc constituée par un support en cuivre ou en un autre métal possédant une conductibilité thermique et une conductivité électrique élevées et un insert monté dans ledit support. L'électrode est utilisable dans des dispositifs travaillant dans des milieux actifs ou inertes, de préférence un chalumeau à arc de plasma.

On sait que l'on peut utiliser les chalumeaux à arc de plasma pour différents travaux sur des matériaux, par exemple le découpage de métaux et de produits non métalliques, le soudage, le burinage, le traitement de surface, la fusion et le recuit de substances métalliques. Un exemple supplémentaire est le revêtement ou doublage par pulvérisation d'un plasma.

L'électrode peut être également utilisée dans ce qu'on appelle des réacteurs à plasma, dans lesquels on utilise des gaz possédant des températures extrêmement élevées, dans différents processus chimiques utilisant un plasma, par exemple le processus de réduction pour la fabrication de l'éponge de fer, le craquage d'hydrocarbures supérieurs pour la fabrication de l'acétylène, et la destruction de substances polluantes.

Les électrodes à plasma placées dans des atmosphères de gaz inerte utilisent en général du tungstène, qui n'est pas consommé. Cependant, dans une atmosphère active constituée par exemple par de l'air, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone ou du méthane, l'électrode en tungstène est rapidement détériorée sous l'effet de l'oxydation. On sait que l'on peut éviter en partie cet inconvénient en utilisant, pour l'électrode, des matériaux qui sont plus stables que le tungstène dans des milieux réactifs. Par exemple des matériaux tels que le zirconium et le thorium ont été indiqués dans le brevet US n° 3 198 932. Ce brevet décrit un support d'électrode refroidi à l'eau et possédant une conductibilité thermique élevée, par exemple du cuivre dans lequel est disposé un insert formant cathode

en zirconium. L'insert est réuni par une liaison métallurgique au support refroidi par eau afin d'accroître le transfert thermique depuis l'insert vers le support.

La liaison métallurgique est décrite comme étant
5 la suivante : on nettoie l'insert en zirconium en lui faisant subir une corrosion par immersion dans du chlorure de zinc fondu. Puis on immerge l'insert zingué de cette manière, dans de l'argent fondu. L'argent est également fondu de manière à former un revêtement dans la cavité du
10 support. On introduit l'insert en zirconium recouvert d'argent dans la cavité, puis on soude l'un à l'autre l'insert et le support en appliquant une chaleur. Un exemple indiqué montre qu'une cathode formée de zirconium soudé fonctionne pendant 2,5 heures, mais seulement 17 minutes sans
15 une liaison métallurgique.

Le brevet US n° 3 546 422 décrit des électrodes non consommables pour un traitement avec un arc de plasma dans des milieux actifs. Dans les électrodes, des couches intercalaires inertes formées par des métaux de transition
20 V, Nb, Cr et Mo, sont introduits entre l'insert en zirconium et le support en cuivre.

Un autre agencement a été décrit dans le brevet suédois 74 06 977-4, dans lequel une électrode non consommable est constituée par un insert à base de hafnium, monté dans un support en cuivre refroidi par eau. Entre l'insert et le support se trouve disposée une couche intercalaire formée d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium. L'introduction d'une telle couche intercalaire fournit des électrodes possédant des durées de fonctionnement plus longues
25 que dans le cas des électrodes ne comportant pas de couches intercalaires. Cet état a été expliqué par la formation d'oxyde d'aluminium (point de fusion 2043°C), qui agit à la manière d'un bouclier thermique et protège le support en cuivre vis-à-vis d'un échauffement excessif et de l'oxy-
30 dation.
35

Le brevet suédois n° 79 03 624-0 décrit un sup-

port en cuivre refroidi à l'eau, comportant un insert en hafnium monté dans le support. La surface extérieure du hafnium a été munie d'une couche superficielle d'oxycarbure de hafnium, qui est recouvert par une couche de graphite. On estime que le graphite supprime le flux thermique pénétrant dans l'insert et confère à l'électrode une stabilité supérieure à la chaleur et une émission accrue.

Dans le brevet suédois 79 03 624-0 ainsi que dans le brevet US n° 3 198 932, on indique que l'insert en zirconium réagit avec le plasma en produisant des couches superficielles de composés du zirconium, produisant des gaz. Ainsi dans une atmosphère d'oxyde de carbone, on forme une couche d'oxycarbure de zirconium. Une telle électrode fonctionne de façon satisfaisante sous 300 ampères et l'on indique que l'oxycarbure possède une meilleure stabilité thermique et fournit une émission plus intense que le zirconium métallique lui-même. Les épaisseurs de l'insert et des couches superficielles n'ont pas été indiquées. Les études actuelles ont révélé que les agencements d'électrodes décrits ci-dessus ne sont pas satisfaisants lorsque les électrodes travaillent dans des milieux actifs. C'est pourquoi on a préparé trois électrodes différentes conformément aux agencements décrits ci-dessus. On a testé les électrodes dans un dispositif de découpage à arc de plasma et en utilisant de l'air en tant que gaz pour l'arc. On a comparé les durées de fonctionnement stable et on a étudié les électrodes en utilisant des méthodes métallographiques et des méthodes d'analyse de phases. Les résultats sont résumés dans les exemples suivants.

1. Une électrode possédant un insert en hafnium monté dans un support en cuivre tel que décrit dans le brevet US n° 3 397 649 a fonctionné de façon satisfaisante pendant seulement 20 minutes. L'étude métallographique a révélé que l'insert en hafnium avait partiellement fondu et avait également réagi avec le cuivre du sup-

port.

Les phases hafnium-cuivre qui sont formées possèdent de bas points de fusion, ce qui entraîne la formation d'une goutte au niveau de la pointe de la cathode, et cette formation d'une goutte accélère la détérioration de l'électrode. Une électrode correspondante munie d'un insert en zirconium a également été testée et s'est avérée présenter des résultats similaires, hormis que la durée de fonctionnement satisfaisant était même plus courte. Les points de fusion du zirconium et du hafnium sont respectivement 1860°C et 2222°C. Parmi les phases que l'on a trouvées dans le diagramme de phases zirconium-cuivre, le Zr_2Cu est le plus riche en zirconium et possède un point de fusion de 1000°C, tandis que le Zr_2Cu_3 constitue la phase présentant la température la plus basse de fusion à 895°C.

Les points de fusion du système hafnium-cuivre ne sont pas connus, mais habituellement des systèmes binaires à base de zirconium sont très semblables aux systèmes correspondant à base de hafnium, avec la différence d'une courbe de liquidus légèrement plus élevée dans les systèmes à base de hafnium.

2. Les électrodes comportant un insert en hafnium non monté dans un support en cuivre et possédant une couche intercalaire formée d'une feuille d'aluminium, disposée entre l'insert et le support conformément au brevet suédois 740 69 77-4 ont fourni des arcs stables pendant 30 à 40 minutes. Des cathodes correspondantes comportant des inserts en zirconium munis de couches intercalaires ont présenté des durées un peu plus brèves de fonctionnement. Les études effectuées sur des électrodes utilisées ont révélé que des aluminures de zirconium se sont formés. Les aluminures de zirconium se forment au cours de réactions très exothermiques ($-\Delta H$ élevée). La phase la plus stable dans le diagramme des

phases Zr-Al est le ZrAl_2 qui possède un point de fusion de 1647°C , et la température eutectique la plus basse du diagramme est 1352°C pour un pourcentage de 89 % en poids de zirconium.

5 Les systèmes Zr-Al et Hf-Al possèdent des phases isomorphes et les températures mentionnées pour le système Zr-Al correspondent à des températures supérieures d'environ 50°C au cas du système Hf-Al. Il ne se produit pas d'alliage entre le support en cuivre et la
10 couche intercalaire en aluminium étant donné que le cuivre est refroidi à l'eau et que la chaleur de formation des aluminures de cuivre sont assez faibles par rapport à celles des aluminures de zirconium et de hafnium. Si l'on utilise une feuille d'aluminium entre le support
15 en cuivre et l'insert en hafnium, il se produit un alliage au cours de l'opération et, dans une zone située entre le support et l'hafnium, il existe un point de liquidus minimum d'environ 1350°C conformément au système Hf-Al.

20 Si l'on supprime la feuille d'aluminium, il se forme une zone d'alliage avec une température de liquidus minimale d'environ 900°C , comme on le trouve dans le cas du système Hf-Cu. Les températures de liquidus mentionnées expliquent les différences du point de vue
25 de la durée de fonctionnement des électrodes en hafnium-cuivre avec et sans couche intercalaire formée d'une feuille d'aluminium. La présente explication n'a pas été indiquée dans des brevets connus.

3. D'autres électrodes connues comportant des couches intercalaires constituées par des métaux de transition décrits dans le brevet US n° 3 546 422 montre également un effet d'alliage, qui réduit la durée de fonctionnement. Ce fait n'a également pas été expliqué antérieurement à l'aide de méthodes analytiques. C'est pourquoi
35 on trouve une température eutectique de 1532°C dans

le système V-Zr pour un pourcentage de 70,4 % en poids de zirconium. Dans le système Cu-V, on trouve une température eutectique de 1532°C pour un pourcentage de 83,10 % en poids de vanadium. Dans ce cas, on trouve
5 une zone d'alliage entre le support et l'insert avec des températures de fusion dans une gamme plus élevée que pour des électrodes contenant des couches intercalées en aluminium.

Le but de la présente invention est d'éliminer
10 les problèmes et inconvénients indiqués ci-dessus. La présente invention se caractérise principalement par l'introduction d'une zone superficielle présentant un point de fusion élevé et inerte pour le support, sur des inserts en hafnium ou en zirconium. La zone superficielle est formée par des composés de zirconium et
15 de hafnium formés par des carbures, des nitrures, des oxynitrures, des carbo-nitrures, des borures et des siliciures. Dans la présente invention, la zone superficielle est formée par cémentation et trempe ou recouvrement par diffusion d'inserts de zirconium et de hafnium
20 de manière à créer une zone de diffusion présentant des points de fusion dans la gamme de 2000°C-4000°C.

La zone superficielle inerte décrite à point de fusion élevé supprime la nécessité des couches intercalaires mentionnées ci-dessus entre l'insert et le support de l'électrode, et la formation d'alliages possédant
25 des points de fusion supérieurs à 2000°C est supprimée.

La cémentation avec trempe ou le recouvrement par diffusion des inserts en zirconium et en hafnium est réalisé par carburation, nitruration, oxynitruration, nitro-carburation, formation d'un borure ou d'un siliciure au
30 moyen de procédés utilisant un gaz, d'un chauffage dans des bains de sel carbonés et azotés, par cémentation en milieu pulvérulent ou au moyen d'une technique à lit fluidisé.
35

Dans la présente invention, le support comportant un insert trempé en surface reçoit une finition qui lui confère des caractéristiques de stabilité à la corrosion et de réflexion de la chaleur et qui est obtenue avec
5 un métal tel que le nickel, le chrome, le nickel-chrome ou le platine appliqué par galvanoplastie, dépôt physique en phase vapeur, dépôt chimique en phase vapeur ou placage autocatalytique.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description donnée ci-après,
10 prise en référence au dessin annexé qui représente une électrode à arc, et aux exemples suivants, dans lesquels on utilise des électrodes, du type représentées sur la figure annexée, pour découper de l'acier, en utilisant de l'air
15 en tant que gaz pour la formation de l'arc.

En se référant au dessin, on voit que les électrodes sont constituées par un support en cuivre 1 muni d'un insert 4. Le support 1 est muni d'une chambre de refroidissement 2 dans laquelle de l'eau circule lors du fonctionnement. L'insert 4 possède, conformément à la présente
20 invention, une zone de diffusion inerte 5 à point de fusion élevé. Une couche thermoréfléchissante 6, située sur le support, est également indiquée sur le dessin.

EXEMPLE 1

25 On a traité thermiquement à 900°C, pendant 3 jours, des fils de zirconium d'une longueur de 10 mm et d'un diamètre de 1,7 mm. Le traitement thermique a été exécuté dans des tubes de silice étanches, dans lequel le vide avait été réalisé et qui étaient remplis de poudre de
30 carbone. Sous l'effet de ce traitement, les fils ont fait l'objet d'une cémentation et d'une trempe jusqu'à une profondeur d'environ 50 micromètres. La surface du fil traité est extrêmement dure et est constituée de γ -ZrC, qui possède un point de fusion égal à environ 3400°C.

35 On a installé un insert d'une longueur de 2 mm

8

constitué par le fil de zirconium cimenté et trempé dans un support en cuivre refroidi à l'eau et possédant un diamètre de 3 mm. On a testé l'électrode agencée de cette manière et cette électrode s'est avérée fonctionner de façon
5 satisfaisante pendant une durée nettement plus longue que dans le cas d'une électrode comportant un insert non cimenté.

EXEMPLE 2

On a testé, dans des conditions semblables de
10 celles de l'exemple 1, une électrode agencée comme dans l'exemple 1, hormis que l'insert était constitué par du hafnium cimenté. Cette électrode a présenté une durée de fonctionnement supérieure à celle d'une électrode comportant un insert en hafnium non traité. L'insert cimenté a
15 fourni un arc stable pendant une durée de fonctionnement de 50 minutes. Cependant le support en cuivre s'est érodé, et des particules ont été entraînées avec le gaz circulant autour de la cathode en direction de la buse, qui s'est progressivement obstruée, et a finalement interrompu le fonc-
20 tionnement.

EXEMPLE 3

On a agencé et testé une électrode conforme à l'exemple 2, mais à cette différence près que l'on a utilisé une couche de finition en nickel de 10 micromètres sur
25 le support en cuivre comportant un insert cimenté. Au bout d'une heure de fonctionnement, le support en cuivre était intact et seule une très faible cavité a été observée sur l'insert en hafnium.

EXEMPLE 4

30 On a traité thermiquement des fils de hafnium d'un diamètre de 1 mm pendant 4 heures à 1400°C. On a exécuté le traitement thermique dans une atmosphère d'azote, sous une pression de 30 bars. La surface du fil de hafnium était constituée par du nitrure de hafnium jaune pos-
35 sédant un point de fusion de 3400°C. Le nitrure de hafnium

possède une résistivité électrique inférieure au hafnium métallique. On a placé un insert en Hafnium ainsi cémenté, d'une longueur de 2 mm, dans un support en cuivre recouvert par du nickel et refroidi à l'eau. L'électrode agencée de cette manière était totalement intacte au bout d'une heure de fonctionnement.

Les exemples indiqués ci-dessus montrent que les électrodes à plasma décrites, dans lesquels l'air circule autour de la cathode, sont plus durables dans le cas où les inserts en hafnium et en zirconium sont cémentés et nitrurés. La durabilité dépend de la formation de composés inertes présentant un point de fusion extrêmement élevé et introduits par diffusion dans la surface cylindrique de l'insert. Ces composés formant une zone de diffusion empêchent l'apparition de réactions entre le noyau de l'insert et le support.

La zone de diffusion sur le dessin peut posséder une épaisseur comprise entre 10 et 100 micromètres et être constituée par du HfC, du HfN, du HfON et du HfCN, qui sont des composés possédant les points de fusion connus les plus élevés parmi tous les solides (3500-4000°C). En outre la cémentation du hafnium fait apparaître une zone possédant une faible résistivité électrique et une conductibilité thermique élevée entre le noyau de l'insert et le support en cuivre. La résistivité électrique du zirconium est égale à $70 \cdot 10^{-8}$ ohm .m, tandis que la résistivité du carbure de zirconium est égale à $6,34 \cdot 10^{-8}$ ohm .cm. La conductibilité thermique est égale à 17 W/mK pour le zirconium et à 20,5 W/mK pour le carbure de zirconium.

Les procédés de cémentation et trempe et de recouvrement par diffusion sont des procédés commerciaux pour réaliser le traitement de surface de l'acier et sont mis en oeuvre par cémentation, nitruration, carbo-nitruration, formation d'un borure et formation d'un siliciure. Dans le cas de la cémentation, du carbone est introduit dans la

surface d'une pièce à usiner, par chauffage ~~et en~~ contact avec du carbone ou des composés du carbone solides ou gazeux à des températures comprises entre 500°C et 1000°C. Dans le cas de la nitruration, de l'azote est introduit dans
5 la surface par chauffage de la pièce à usiner dans de l'ammoniac ou dans une autre substance azotée.

La carbo-nitruration est exécutée par chauffage dans un bain de sel et la formation d'un borure et d'un siliciure s'effectue habituellement par cémentation en mi-
10 lieu pulvérulent dans des gammes étendues de durées ~~et de~~ températures, en fonction de la profondeur désirée de la caisse, et du métal de base.

Si l'on réalise par exemple le traitement du fil de hafnium fournissant un borure, le composé stable HfB_2
15 possédant un point de fusion de 3300°C sera formé à la surface, et du siliciure de zirconium possédant un point de fusion de 2300°C sera formé lors de l'obtention du siliciure de zirconium. On a montré que la cémentation avec trempe et le recouvrement par diffusion d'inserts en zir-
20 conium et en hafnium empêchent des réactions entre l'insert et le support d'une électrode à plasma.

Cependant l'introduction des inserts recouverts par diffusion dans le support en cuivre refroidi par eau doit s'accompagner de la réalisation d'une couche protec-
25 trice de finition en un métal tel que le nickel, le chrome et le platine, à la surface du support, afin d'empêcher sa détérioration en cours de fonctionnement.

REVENDICATIONS

1. Electrode utilisée pour travailler avec un arc de plasma dans des milieux actifs ou inertes, caractérisée en ce qu'elle comporte un support (1) possédant une conductibilité thermique élevée et une conductivité électrique élevée et dans lequel se trouve disposé un insert (4) en zirconium et en hafnium, recouvert par diffusion ou cémenté et trempé.

2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit insert (4) est préparé par cémentation et trempe ou recouvrement par diffusion d'un insert en zirconium ou en hafnium (4), de manière à introduire, dans la surface, une zone de diffusion (5) possédant une température de fusion située dans la gamme de 2000-4000°C.

3. Electrode selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que ledit insert (4) est cémenté et trempé ou recouvert par diffusion par carburation, nitruration, oxynitruration, carbo-nitruration, nitro-carburation, formation d'un borure ou dépôt d'un siliciure par chauffage dans un gaz, dans un bain de sel liquide ou dans une poudre.

4. Electrode selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que ledit support (1) comportant un insert (4) recouvert par diffusion est recouvert par une couche, résistant à la corrosion et réfléchissant à la chaleur, d'un métal constitué par du nickel, du chrome, du nickel-chrome ou du platine, par galvanoplastie, dépôt physique en phase vapeur, dépôt chimique en phase vapeur et placage autocatalytique.

