

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13 juillet 1989.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 3 du 18 janvier 1991.

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

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT ELEKTROSVARKI IMENI E.O.  
PATONA AKADEMII NAUK UKRAINSKOI SSR. — SU.

⑦2 Inventeur(s) : Boris Alexeevich Movchan ; Nikolai Ivano-  
vich Grechanjuk ; Jury Borisovich Chuikov ; Boris Evge-  
nievich Paton ; Vladimir Vsevolodovich Stetsenko.

⑦3 Titulaire(s) :

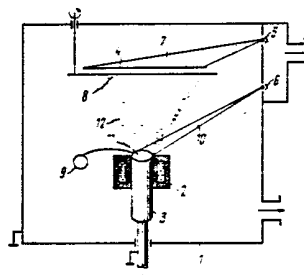
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Weinstein.

⑤4 Procédé d'obtention de matériaux carbonés par vaporisation sous vide.

⑤7 L'invention concerne généralement un procédé d'obten-  
tion de matériaux carbonés consistant en une vaporisation  
sous vide par un faisceau d'électrons, du graphite suivie de sa  
condensation sur un support.

Selon l'invention, avant de commencer la vaporisation par  
faisceau d'électrons, on place sur la surface du graphite, un  
métal de transition appartenant à une colonne d'une des  
colonnes VI à VIII de la classification périodique ou un mélange  
au moins de deux métaux de transition appartenant auxdites  
colonnes, assurant une vitesse de vaporisation du carbone  
supérieure à celle dudit métal ou mélange de métaux; on fait  
fondre ledit métal ou mélange par un faisceau d'électrons 10,  
grâce à quoi se produit la vaporisation du carbone, les vapeurs  
passant à travers le bain de fusion formé 11, suivie de sa  
condensation sur le support 4, et à mesure que le carbone et  
ledit métal ou mélange sont consommés, on effectue l'amenée  
de ces derniers au bain de fusion 11 de telle manière que le  
recouvrement complet par le bain de fusion 11 de la surface  
consommée du graphite soit assuré.

L'invention peut être utilisée pour l'obtention de matériaux  
et revêtement de haute dureté et antiabrasifs, possédant une  
haute thermoconductibilité.



La présente invention concerne les procédés d'obtention de matériaux et de revêtements sous vide et a notamment pour objet un procédé d'obtention de matériaux carbonés.

5 La présente invention peut être utilisée dans la fabrication des outils, pour l'obtention de matériaux et de revêtements de haute dureté, antiabrasifs, à haute thermoconductibilité pour outils de coupe ; dans des constructions mécaniques : pour l'obtention de revêtements antiabrasifs et d'antifricition ; dans la construction  
10 chimique : pour l'obtention de revêtements anticorrosifs ; dans l'électronique : pour l'obtention de revêtements diélectriques et à semi-conducteurs, et de films à haute thermoconductibilité contenant du diamant et du carbyne (hydrocarbure à triple liaison acétylénique) ; dans la  
15 médecine : pour l'obtention de matériaux et revêtements résistant à l'usure sur des organes artificiels ; dans l'industrie chimique et dans la biotechnologie : pour la fabrication de membranes et de sorbants avec possibilité de varier la porosité de ces derniers.

20 A l'heure actuelle, il existe un problème urgent à résoudre dans l'élaboration de procédés d'obtention de matériaux et de revêtements carbonés présentant une haute productivité dans une large plage de températures de condensation, y compris aux températures basses. Cette  
25 dernière condition devrait donner la possibilité d'élargir la variété de matériaux utilisables comme supports, ainsi que la possibilité de faire varier dans de larges limites la structure et les propriétés des matériaux et des revêtements obtenus, et en cas de présence d'un constituant  
30 ionisé dans le courant de vapeurs de carbone, d'obtenir des revêtements et des matériaux contenant du carbone à l'état métastable : du diamant et du carbyne.

On connaît un procédé d'obtention de revêtements

de carbone par dépôt en phase gazeuse dû à la pyrolyse de matières carbonifères, surtout d'hydrocarbures, sur une surface chaude (E.F.Chalykh, "Tekhnologia uglegra - fitovyykh materialov", "Technologie de matériaux du type carbone graphitique", 1963, (Moscou) Metallurgizdat, pages 266 à 267). La vitesse de précipitation du carbone est dans ce cas déterminée par la vitesse de déroulement de la réaction de pyrolyse et dépend de la concentration du mélange de gaz, de la vitesse de son amenée dans la zone de réaction et de la température de la surface à revêtir. Dans les conditions optima de la conduite du processus, la vitesse de formation du dépôt de carbone est haute et peut atteindre 100  $\mu\text{m/h}$ . Or, l'élément limitant cette vitesse est constitué par la température admissible du support, ce qui détermine le seuil de température inférieur qui est de 900°C. Cette dernière condition limite la variété de matériaux sur lesquels on pourrait, ou au moins sur lesquels il est rationnel de porter le revêtement, ainsi que la possibilité de faire varier la structure du revêtement. Une baisse de température du support ou une augmentation de la concentration d'hydrocarbures dans la zone de réaction (dans le but d'augmenter la vitesse du processus), entraîne la formation de dépôts meubles cendreaux et l'augmentation de la teneur en hydrogène de la couche carboneuse, ce qui réduit sensiblement la qualité du revêtement.

On connaît des procédés permettant de former un revêtement carboné dense, pratiquement à n'importe quelle température du support. Ces procédés utilisent la technologie de dépôt physique en phase gazeuse (Physical vapour deposition ou PVD).

On connaît par exemple un procédé d'obtention de revêtements carbonés (V.E.Strel'nitsky, V.G.Padalka, S.I.Vakula, "Nekotorye svoistvaalmazopodobnykh

uglerodistykh plenok, poluchennykh pri kondensatsii plazmennogo potoka v usloviyakh ispolzovania vysokochastotnogo potentsiala" ("Certaines propriétés de films carbonés du type diamant obtenus par condensation d'un courant de plasma dans les conditions d'utilisation d'un potentiel HF"), Zhurnal tekhnicheskoi fiziki, 1978, v. 48, éd. 2, pages 377 à 381), propre à la technologie PVD. Dans ce procédé, le rôle de la source de vapeur de carbone est joué par une décharge en arc autonome évoluant dans les vapeurs d'une électrode de graphite en érosion. Le procédé permet d'obtenir des revêtements sur des supports dont la température peut varier dans une large plage, y compris, sur des supports à refroidissement à l'eau, ce qui, en combinaison avec la présence d'un constituant ionisé du courant de vapeur, permet d'obtenir des revêtements contenant des phases métastables de carbone, telles que diamant et carbyne. La vitesse de formation de dépôt atteint 10 um/h. Or, une particularité du processus réside dans la présence inévitable de fragments de graphite dans les vapeurs de carbone. Cette circonstance est due aux particularités de l'érosion d'une cathode de graphite froide à l'endroit de microtaches cathodiques de l'arc sous vide, la densité de courant à ces microtaches atteignant 105 à 106 A/cm<sup>2</sup>. La surface de la cathode graphitique demeure en état solide, ce qui conditionne l'absence de transmission de la chaleur par convection et provoque ainsi une surchauffe locale des microportions de la surface de la cathode à l'apparition desdites microtaches. Ces conditions, en combinaison avec les particularités de la structure graphitique (structure feuilletée avec faible liaison entre les couches), mène aux éjecta de fragments de graphite dans le courant de vapeur.

On connaît aussi un procédé de dépôt de carbures de métaux de transition par leur vaporisation et

condensation sous vide utilisant le chauffage de la surface à vaporiser par un faisceau d'électrons (JP, B, 54-44273). On effectue la vaporisation à partir de deux vaporisateurs indépendants dont l'un contient du métal de transition et  
5 l'autre, du carbone graphitique. Les courants de vapeur des deux constituants sont dirigés sur un support commun chauffé jusqu'à une température déterminée, ce qui entraîne sur ce dernier la formation d'un carbure. Le rapport des quantités des constituants dans le revêtement peut être  
10 réglé en faisant varier le rapport des puissances de chauffage des matières vaporisées se trouvant dans les différents vaporisateurs. Grâce à un chauffage plus régulier de la surface de graphite avec le faisceau d'électrons, le procédé permet d'augmenter dans une  
15 certaine mesure la vitesse de vaporisation du carbone sans éjecta de fragments de graphite dans la phase vapeur et de former ainsi des revêtements de qualité à une vitesse de dépôt atteignant 15  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

Cependant, la vitesse indiquée de dépôt de  
20 revêtements carbonés, en l'occurrence, de carbure, est sensiblement inférieure à la vitesse pouvant être atteinte à la formation de dépôts de la majorité des autres matériaux, y compris de métaux de transition, par vaporisation par faisceau d'électrons suivie de  
25 condensation, et faisant 900 à 1200  $\mu\text{m}/\text{h}$  (B.A.Movchan, I.S.Malashenko, "Zharostoikie pokrytia, osazhdaemye v vakuume" ("Revêtements réfractaires obtenus par dépôt sous vide", Naukova dumka (Kiev), 1983, pages 30 à 31). Cette infériorité est due au fait que la vitesse de vaporisation  
30 du carbone est un paramètre limitatif du processus d'obtention de revêtements à un seul constituant, tout comme les revêtements à base de carbone à plusieurs constituants, utilisant la vaporisation par faisceau d'électrons suivie de condensation. L'emploi d'une vitesse

basse de vaporisation spécifique (masse de matière vaporisée à partir d'une unité de surface en une unité de temps) de carbone, a pour cause une augmentation sensible de la quantité de fragments de graphite dans la phase

5 vapeur, ayant lieu lorsque la puissance spécifique de chauffage de la surface du graphite par le faisceau d'électrons dépasse une certaine valeur critique, ce qui mène à l'apparition de défauts et de discontinuités du revêtement, ou, autrement dit, à la baisse de sa qualité.

10 Comme les expériences de laboratoire l'ont montré, les éjecta intenses de fragments de graphite sont observés lorsque la puissance spécifique de chauffage de la surface du graphite atteint une valeur de 4 à 5 MW/m<sup>2</sup>. Ce caractère de la vaporisation du graphite est dû au fait que le

15 graphite est vaporisé en état solide, c'est-à-dire qu'il y a plutôt une sublimation, et dans ces conditions, le processus de vaporisation est dans une grande mesure influencé par les particularités de la structure du graphite, notamment par sa structure multicouches et la

20 liaison faible entre les couches. Les forces de liaison entre les atomes d'une même couche sont grandes et font 710 kJ/mol, tandis que les forces de liaison entre les atomes des différentes couches sont extrêmement faibles et font 4,2 à 18,2 kJ/mol (V.S.Ostrovsky et al. "Iskusstvenny grafit" ("Graphite artificiel"), Metallurgia (Moscou),

25 1986, pages 12 à 13). Ce sont les faibles forces dites de Van der Waals qui sont dues non pas à l'interaction chimique mais à l'interaction physique faible. Le faible couplage entre les couches en général, augmente la

30 probabilité de la désintégration des cristaux de graphite avec la formation de fragments et de leurs éjecta dans la phase vapeur. Cette particularité est caractéristique du processus de vaporisation du graphite et le distingue par rapport à la vaporisation de la plupart des autres

matériaux.

Ainsi, les tentatives d'augmenter la densité du courant de vapeur de carbone en intensifiant le processus de vaporisation mènera inévitablement à la baisse de la  
5 qualité du revêtement.

L'invention vise à créer un procédé d'obtention de matériaux carbonés dans lequel, grâce à la modification des conditions de vaporisation du carbone, la possibilité d'une augmentation importante de la vitesse spécifique de  
10 vaporisation du carbone sans éjecta de fragments de graphite dans la phase vapeur, serait assuré, et comme conséquence la possibilité d'une augmentation de la productivité du processus d'obtention de matériaux et de revêtements carbonés dans une large plage de température  
15 du support, apparaîtra, en cas d'ionisation du courant de vapeur, la possibilité d'obtention, avec une grande productivité, de matériaux et de revêtements à base de carbone contenant des phases métastables de carbone, telles que diamant et carbyne, apparaîtra, et en cas de production  
20 de revêtements à plusieurs constituants, la possibilité de réduire la température du support nécessaire à la synthèse de la structure requise du matériau ou du revêtement, ainsi que la possibilité d'élargir la variété de matériaux dont pourrait être fait le support à revêtir, apparaîtront.

25 Le problème posé est résolu du fait que dans un procédé d'obtention de matériaux carbonés comportant la vaporisation par faisceau d'électrons sous vide du graphite, suivie de la condensation de ce dernier sur un support ; avant la vaporisation par faisceau d'électrons on  
30 met, selon l'invention, sur la surface du graphite, un métal de transition des colonnes VI à VIII de la classification périodique ou un mélange d'au moins deux métaux de transition desdites colonnes assurant une vitesse de vaporisation du carbone supérieure à celle de

vaporisation desdits métaux ou du mélange de métaux, on effectue la fusion dudit métal ou mélange de métaux par un faisceau d'électrons pendant laquelle, à travers le bain de fusion passent les vapeurs de carbone qui se condensent sur  
5 le support, et à mesure que le graphite et ledit métal ou mélange sont consommés, on effectue leur amenée au bain fondu de telle façon que le recouvrement complet de la surface de graphite subissant la consommation par le bain de fusion, soit assuré.

10 Il est avantageux d'utiliser, comme métal de transition des colonnes VI à VIII de la classification périodique, le tungstène ou le molybdène, et comme mélange d'au moins deux métaux de transition des colonnes VI à VIII de la classification périodique, le mélange du tungstène et  
15 du molybdène, pris, par exemple, dans un rapport des nombres d'atomes 1 : 1.

Grâce au fait que l'on met sur la surface du graphite, avant de commencer la vaporisation par un faisceau d'électrons, ledit métal ou mélange et que l'on  
20 fait fondre ce dernier par un faisceau d'électrons ; il se forme un bain de fusion à la surface du graphite, la présence de ce bain exclut tout contact direct du faisceau d'électrons avec la surface du graphite, et assure la dissolution du graphite avec la formation d'un bain de  
25 fusion contenant du carbone.

Vu que les constituants métalliques du bain de fusion sont choisis de telle façon qu'une vitesse d'évaporation du carbone plus haute que celle de vaporisation desdits constituants métalliques soit assurée,  
30 c'est surtout le carbone qui s'évapore à partir de ce bain. Dans ces conditions, la présence de fragments de graphite dans les vapeurs est exclue.

En outre, il est avantageux d'effectuer, en plus, une ionisation partielle du courant de vapeur de carbone

produite dans une décharge en arc, le bain de matière fondue servant de cathode thermo-émissive engendrant cette décharge.

Grâce à l'apparition d'un constituant ionisé dans le courant de vapeur de carbone, la possibilité d'obtenir des matériaux et revêtements contenant des phases métastables de carbone : le diamant et le carbyne, apparaît. L'avantage d'utiliser un bain de fusion disposé à la surface du graphite en tant que cathode thermo-émissive engendrant une décharge en arc, réside dans le fait que le brassage par convection du bain de fusion permet d'avoir une température du bain haute et pratiquement la même dans tout le volume de ce bain ce qui, en combinaison avec des propriétés émissives hautes du bain, contribue au maintien d'une décharge en arc à courant d'arc élevé, répartie régulièrement, sans microtaches cathodiques et ce qui assure l'obtention d'un courant dense régulier d'un plasma hautement ionisé ne contenant pas de fragments de graphite.

Il est aussi possible d'appliquer au support un potentiel négatif par rapport au plasma de la décharge en arc ou un potentiel HF.

La mise du support sous un potentiel permet de communiquer aux ions en condensation une certaine énergie, ce qui, à son tour, donne la possibilité de régler dans de larges limites la structure du revêtement à obtenir, notamment d'augmenter la teneur en phases métastables de carbone, diamant et carbyne, du revêtement.

En plus, il est possible, simultanément avec la vaporisation par faisceau d'électrons du graphite, d'effectuer une condensation de tous les constituants du courant de vapeur sur un support commun.

Par cette méthode, on peut obtenir des matériaux à plusieurs constituants contenant du carbone et, des carbures, notamment du carbure de titane. Lorsqu'il faut

réduire la température nécessaire à la synthèse de la structure requise de revêtement, on peut réaliser une ionisation partielle du courant de vapeur, et en plus appliquer au support un potentiel négatif par rapport au plasma de la décharge en arc ou un potentiel à haute fréquence.

L'invention est décrite dans plus de détails à l'aide d'exemples non limitatifs, donnés en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

10 - la figure 1 représente une installation pour la vaporisation et la condensation de matériaux par faisceau d'électrons ;

- la figure 2 montre une installation pour la vaporisation par faisceau d'électrons de matières suivie de leur condensation, avec ionisation partielle du courant de vapeur ;

- la figure 3 montre une installation pour la vaporisation par faisceau d'électrons de matières suivie de leur condensation, avec ionisation partielle du courant de vapeur, le constituant ionisé de la vapeur atteignant le support à une vitesse plus grande que ses autres constituants ;

- la figure 4 montre une installation pour la vaporisation par faisceau d'électrons suivie de condensation de matériaux à plusieurs constituants ;

- la figure 5 montre une installation pour la vaporisation par faisceau d'électrons suivie de condensation de matériaux à plusieurs constituants, avec ionisation partielle du courant de vapeurs ; et

30 - la figure 6 montre une installation pour la vaporisation par faisceau d'électrons suivie de condensation de matériaux à plusieurs constituants, avec ionisation partielle du courant de vapeurs, la partie ionisée de vapeurs arrivant plus rapidement au support.

On réalise le procédé d'obtention de matériaux carbonés à l'aide d'une installation pour la vaporisation par faisceau d'électrons suivie de condensation de matériaux, dans laquelle on installe à la partie basse d'une chambre à vide 1 (figure 1) un creuset cylindrique 2 refroidi à l'eau. On met dans le creuset 2 une barre de graphite 3. On met sur la surface de la barre de graphite 3 du métal de transition appartenant à l'une des colonnes VI à VIII de la classification périodique ou un mélange au moins de deux métaux des colonnes indiquées, assurant une vitesse d'évaporation du carbone supérieure à celle dudit métal ou mélange. A la partie haute de la chambre à vide 1, on place un support 4. Deux canons à faisceau électronique 5 et 6 sont montés dans la paroi latérale de la chambre 1, l'un de ces canons, notamment le canon 5, agit, s'il y a besoin, par son faisceau d'électrons 7 sur la surface du support 4. Dans l'espace entre le creuset 2 et le support 4, on peut introduire un obturateur 8. Au voisinage du creuset 2, un dispositif d'alimentation 9 est monté. Tous les éléments placés dans la chambre 1, ainsi que la chambre 1 elle-même, sont mis à la terre et une tension négative accélératrice appropriée est appliquée aux cathodes des canons 5 et 6.

Dans une telle installation, on réalise le procédé d'obtention de matériaux carbonés de la façon suivante : on crée un vide dans la chambre 1, on chauffe le support 4 jusqu'à une température déterminée par le faisceau d'électrons 7 du canon 5, ou on le refroidit, par exemple, à l'eau. Le métal de transition, ou un mélange de métaux de transition, placé sur la surface de la barre de graphite 3, est chauffé par le faisceau électronique 10 du canon 6 jusqu'à la formation d'un bain de matière fondue 11 en effectuant de cette manière la vaporisation de la barre 3. La présence du bain de matière fondue 11 à la surface de

la barre 3 assure une dispersion des particules de graphite qui passent dans le bain, ce qui mène à l'augmentation de la concentration du carbone dans le bain. Grâce au fait que les constituants métalliques du bain de fusion 11 sont  
5 choisis de telle façon que l'évaporation préférentielle du carbone par rapport à celle des constituants métalliques, soit assurée, c'est le carbone qui s'évapore de préférence du bain et forme un courant de vapeur 12. Puis, on ouvre  
10 l'obturateur 8 et le courant de vapeur 12 commence à se condenser sur le support 4 en formant un revêtement. A mesure que la barre de graphite 3 s'évapore, on la déplace vers le haut et on effectue une alimentation d'appoint du bain, à partir du dispositif d'alimentation 9, en constituants métalliques.

15 Examinons les exemples concrets de réalisation du procédé.

Exemple 1.

On met dans un creuset de cuivre 2 (figure 1) refroidi à l'eau et ayant un diamètre intérieur de 70 mm,  
20 une barre de graphite 3 d'un diamètre de 68,5 mm et d'une hauteur de 200 mm. On met sur la surface de la barre 3 du tungstène (W) en une quantité de 400 g. On crée dans la chambre 1 un vide  $1,33$  à  $2,66 \cdot 10^{-2}$  Pa. On chauffe le support en nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ) par le faisceau  
25 d'électrons 7 du canon 5 jusqu'à une température de  $700^\circ C$ . On chauffe le tungstène mis sur la barre de graphite 3 par le faisceau d'électrons 10 du canon 6 jusqu'à la formation d'un bain de matière fondue 11, en effectuant de cette manière la vaporisation de la barre 3. Après la fusion du  
30 tungstène, on ouvre l'obturateur 8 pour réaliser la condensation sur le support 4 du courant de vapeur 12 et former un revêtement sur ce support. A mesure que le bain 11 s'évapore, on l'alimente avec un fil de tungstène d'un diamètre de 0,5 mm à une vitesse de 0,4 mm/s amené à partir

du dispositif d'alimentation 9. A l'issue d'un délai de 30 minutes après l'ouverture de l'obturateur 8, on le ferme et on désalimente les canons 5 et 6 en mettant de cette façon fin au processus. La distance entre la surface du bain 11 et le support 4 est de 300 mm. La tension accélévatrice des canons électroniques est de 20 kV. Le courant du faisceau du canon 6 est de 3,5 A. L'épaisseur du revêtement obtenu est de 800 à 850  $\mu\text{m}$ . La vitesse de formation de revêtement est de 1700  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

L'analyse aux rayons X de la structure du revêtement montre que ce dernier représente en soi un matériau amorphe aux rayons X et a un ordre spectral voisin de celui du graphite.

#### Exemple 2.

Les conditions de réalisation du procédé et la séquence des opérations technologiques sont analogues à celles décrites dans l'exemple 1, sauf le fait que l'on met sur la surface de la barre de graphite 3 (figure 1), au lieu du tungstène (W), du molybdène (Mo) en une quantité de 200 g. A mesure de l'évaporation, le bain de matière fondue 11 est alimenté avec un fil de molybdène d'un diamètre de 0,5 mm à une vitesse de 0,6 mm/s. Le courant de faisceau du canon 6 est de 2,0 A. L'épaisseur du revêtement obtenu est de 200 à 230  $\mu\text{m}$ . La vitesse de formation du revêtement est de 400 à 460  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

L'analyse aux rayons X de la structure du revêtement montre que ce dernier représente en soi un matériau amorphe aux rayons X et a un ordre spectral voisin de celui du graphite. Les radiogrammes comportent aussi des raies correspondant au molybdène.

#### Exemple 3.

Les conditions de réalisation du procédé et la séquence des opérations technologiques sont analogues à celles de l'exemple 1, sauf le fait que l'on met sur la

surface de la barre de graphite 3 (figure 1), au lieu du tungstène, un mélange de tungstène (W) et de molybdène (Mo) en un rapport des nombres d'atomes voisin de 1 : 1. La masse totale du W et du Mo est de 300 g. A mesure que le bain de matière fondue s'évapore, il est alimenté avec un fil de tungstène d'un diamètre de 0,5 mm à une vitesse de 0,2 mm/s et avec un fil de molybdène d'un diamètre de 0,5 mm à une vitesse de 0,3 mm/s. On effectue le dépôt du revêtement sur un support de cuivre 4 refroidi à l'eau, la température de la surface de condensation varie lors du revêtement entre 160 et 200°C. Le courant du faisceau du canon 6 est de 2,5 A. La durée du processus depuis le moment d'ouverture de l'obturateur est de 10 minutes. L'épaisseur du revêtement obtenu est de 110 à 120 µm. La vitesse de revêtement est de 660 à 720 µm/h.

L'analyse aux rayons X de la structure montre que le matériau est amorphe aux rayons X et a un ordre spectral voisin de celui de graphite. Les radiogrammes comportent aussi les raies correspondant aux molybdène.

Suivant un autre mode de réalisation du procédé d'obtention de matériaux carbonés, dans le but d'obtenir des matériaux et des revêtements contenant des phases métastables de carbone : le diamant et le carbyne, on effectue l'ionisation partielle du courant de vapeur en décharge en arc, le bain de matière fondue 11 se situant sur la surface de la barre de graphite 3 servant de thermocathode pour cette décharge. A cette fin, on introduit dans l'installation pour la vaporisation par faisceau d'électrons suivie de condensation selon la figure 1, une anode 13 (figure 2), disposée dans l'espace entre l'obturateur 8 et le creuset 2. L'anode 13, par l'intermédiaire d'un commutateur 14, peut être branchée à une source de courant continu 15 ou mise à la terre.

Dans une telle installation, le procédé

d'obtention de matériaux carbonés est réalisé de la façon suivante.

On crée un vide dans la chambre 1 (figure 2), on met le commutateur en position "A", on chauffe le support 4 par le faisceau d'électrons 7 du canon 5 jusqu'à une température déterminée, ou bien on le refroidit, par exemple, à l'eau. On chauffe le métal de transition ou le mélange de métaux de transition placés sur la surface de la barre 3 par le faisceau d'électrons 10 du canon 6 jusqu'à la formation d'un bain de matière fondue 11 en réalisant de cette façon la vaporisation de la barre 3. Après cela, on met le commutateur 14 en position "B" et on applique à l'anode 13 un potentiel positif à partir de la source 15. Une décharge en arc se trouve engendrée dans le courant de vapeur de carbone 12 qui a pour thermocathode le bain de fusion 11. Cette thermocathode se trouve en état liquide, ce qui favorise l'égalisation de la température sur toute sa surface, en outre cette thermocathode possède de hautes caractéristiques émissives ce qui donne la possibilité d'obtenir une décharge en arc à courant d'arc fort, répartie régulièrement, sans microtaches cathodiques. Après cela, on ouvre l'obturateur 8 et le courant de vapeur de carbone partiellement ionisé se condense sur le support 4 en formant un revêtement sur celui-ci. Vu que les atomes ou les essaims d'atomes de carbone dans le plasma de la décharge en arc acquièrent une énergie additionnelle qui se dégage à la condensation, une possibilité apparaît pour modifier la structure du revêtement dans de larges limites, notamment d'obtenir des revêtements contenant des phases métastables de carbone.

Examinons un exemple concret de réalisation du procédé.

#### Exemple 4.

On met dans un creuset de cuivre 2 (figure 2),

refroidi à l'eau et ayant un diamètre intérieur de 70 mm, une barre de graphite 3 d'un diamètre de 68,5 mm et d'une hauteur de 200 mm. On met sur la surface de la barre 3 du tungstène (W) en une quantité de 350 g. On crée dans la

5 chambre 1 un vide de  $1,33$  à  $2,66 \cdot 10^{-2}$  Pa. On met le commutateur 14 en position "A". On chauffe par le faisceau d'électrons 10 du canon 6 le tungstène mis sur la barre 3 jusqu'à la formation d'un bain de matière fondue 11 en réalisant de cette façon la vaporisation de la barre 3.

10. Après cela, on met le commutateur 14 en position "B", pour appliquer un potentiel positif à l'anode 13. Dans ces conditions, une décharge en arc s'allume entre l'anode 13 et le bain de matière fondue 11. Après cela, on ouvre l'obturateur 8 et le courant de vapeur de carbone

15 partiellement ionisé 12 se condense sur le support de cuivre 4 refroidi à l'eau, la température de la surface de condensation, pendant la formation du revêtement, est de  $200$  à  $230^{\circ}\text{C}$ . La distance entre le support 4 et la surface du bain de matière fondue 11 est de 300 mm. Le courant du

20 faisceau 10 du canon électronique 6 est de 2,5 A. La tension accélératrice au canon 6 est de 20 kV. Le courant d'arc est égal à 280-300 A, la chute de tension à l'arc est égale à 35-40 V. La durée du processus de revêtement depuis le moment d'ouverture de l'obturateur 8 est de 10 minutes.

25 On alimente le bain 11 avec un fil de tungstène d'un diamètre de 0,5 mm à une vitesse de 0,4 mm/s. L'épaisseur du revêtement est de 110 à 120  $\mu\text{m}$ . La vitesse de dépôt est de 660 à 720  $\mu\text{m/h}$ .

L'analyse aux rayons X de la structure de

30 revêtement obtenu sur le support 4 montre que ce revêtement représente en soi un matériau amorphe aux rayons X. D'après les données fournies par l'analyse de la densité de défauts électroniques dans la bande de valence du revêtement, celui-ci contient jusqu'à 15 % de phases métastables

atomiques de carbone, de préférence de carbyne.

Suivant un autre mode de réalisation du procédé d'obtention de matériaux carboneux, dans le but d'augmenter la teneur du revêtement en carbone en état métastable : du  
5 diamant et du carbyne ; on applique au support un potentiel négatif par rapport au plasma de la décharge en arc ou un potentiel HF (à une fréquence radio). A cette fin, on isole le support par rapport à la chambre 1 et on le raccorde à un commutateur 16, ce qui donne la possibilité de brancher  
10 le support 4, par des dispositifs d'adaptation (non représenté sur le dessin), à une source de tension continue 17 ou à une source de tension HF 18. Le commutateur 16 donne aussi la possibilité de la mise à la terre éventuelle du support 4.

15 Dans une telle installation, la réalisation du procédé d'obtention de matériaux carboneux consiste en ce qui suit.

On crée un vide dans la chambre 1 (figure 3). On met les deux commutateurs 14 et 16 à la position "A". On  
20 chauffe le support 4 par le faisceau d'électrons 7 du canon 5 jusqu'à une température déterminée, ou bien on le refroidit, par exemple à l'eau. Un métal de transition ou un mélange de tels métaux placé sur la surface de la barre 3 est chauffé par le faisceau d'électrons 10 du canon 6  
25 jusqu'à l'obtention d'un bain de fusion 11 en assurant de cette manière l'évaporation de la barre 3. Cela étant, on met le commutateur 14 à la position "B" et on applique un potentiel positif à l'anode 13 depuis la source 15. Le résultat est l'allumage d'une décharge en arc dans le  
30 courant de vapeur de carbone 12, entre l'anode 13 et le bain de fusion 11. Puis, on remet le commutateur 16 à la position "B" ou à la position "C" et on applique au support 4 un potentiel négatif par rapport au plasma de la décharge en arc ou un potentiel HF (à une fréquence radio), depuis

la source 15 ou 18, respectivement. Après cela, on ouvre l'obturateur 8 et il se produit la condensation sur le support 4 du courant de vapeur de carbone 12 partiellement ionisé. Dans ces conditions, la composante ionisée du courant de vapeur 12 est additionnellement accélérée par le potentiel du support 4 et acquiert une énergie supplémentaire, qu'elle rend à la condensation. En faisant varier dans de larges limites l'énergie de particules par variation du potentiel du support 4, on peut modifier dans de larges limites la structure du revêtement à obtenir et obtenir notamment des revêtements à teneur accrue en carbone en état métastable en particulier du diamant et du carbyne.

Examinons les exemples concrets de réalisation d'un tel procédé.

Exemple 5.

Les conditions de réalisation du procédé et la séquence des opérations technologiques sont identiques à celles décrites dans l'exemple 4, sauf le fait qu'au début du processus, le commutateur 16 est mis en position "A" et après l'amorçage de la décharge en arc et avant l'ouverture de l'obturateur 8, on met le commutateur 16 en position "B" en appliquant un potentiel continu, négatif par rapport au plasma de la décharge en arc, au support 4 depuis la source 17.

La surface de condensation sur le support de cuivre 4 est de  $0,04 \text{ m}^2$ . Le courant de faisceau 10 du canon électrique 6 est de 2,2 A, le courant de la décharge en arc est de 240 à 280 A, la chute de tension à l'arc est de 30 à 35 V, le courant ionique vers le support 4 est de 4,8 A, le potentiel du support de 800 V. La température de la surface de condensation sur le support 4 lors du revêtement varie entre 180 et 210°C. La durée du processus depuis le moment d'ouverture de l'obturateur 8 est de 5 minutes. La vitesse

de formation du dépôt est de 400 à 440  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

L'analyse aux rayons X de la structure montre que le revêtement est constitué d'un matériau amorphe aux rayons X. L'analyse de la densité de défauts électroniques dans la bande de valence montre que le matériau de revêtement contient jusqu'à 30 à 40 % de carbone aux états métastables, la teneur en diamant et celle en carbyne étant à peu près la même.

Exemple 6.

10 Les conditions de réalisation du procédé et la séquence des opérations technologiques sont analogues à celles décrites dans l'exemple 4, à l'exception du fait qu'au début du processus, on met le commutateur 16 en position "A", et après l'amorçage de la décharge en arc et 15 avant l'ouverture de l'obturateur 8, on met le commutateur 16 en position "C", en appliquant ainsi un potentiel HF depuis la source 18 au support 4.

La surface de condensation sur le support de cuivre 4 refroidi à l'eau est de 0,04 m<sup>2</sup>. Le courant du faisceau 10 du canon électronique 6 est de 2,2 A, le 20 courant de la décharge en arc est de 260 à 300 A, la chute de tension à l'arc est de 30 à 35 V, la fréquence de la tension au support 4 est égale à 13,56 MHz, la valeur d'amplitude de la tension au support 4 est égale à 100 V, 25 le courant dans le circuit du support 4 est égale à 6,7 A, la température de la surface de condensation sur le support 4 lors du revêtement varie entre 180 et 220°C. La durée du processus de revêtement depuis le moment d'ouverture de l'obturateur 8 est de 10 minutes. La vitesse de formation 30 du dépôt est de 400 à 440  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

L'analyse aux rayons X de la structure montre que le revêtement est constitué d'un matériau amorphe aux rayons X. L'analyse de la densité de défauts électroniques dans la bande de valence du revêtement montre qu'il

contient/jusqu'à 50 % de carbone aux états métastables, de préférence du type diamant.

Suivant un autre mode d'obtention de matériaux carbonés, dans le but d'obtenir des matériaux carbonés à plusieurs constituants, on effectue, en plus de la vaporisation du graphite, la vaporisation simultanée d'autres matières, en faisant se condenser ensemble tous les constituants du courant de vapeur sur un support commun 4. A cette fin, dans une installation pour la vaporisation par faisceau d'électrons suivie de condensation (figure 1), on installe encore un creuset refroidi 19 (figure 4) et on y place une barre 20 constituée d'une matière à vaporiser simultanément avec la barre de graphite 3 se trouvant dans le creuset 2. Pour le chauffage de la barre 20, on installe en plus un canon électronique 21. Il est clair à tout expert en la matière que le nombre de creusets installés dans la chambre et le nombre de canons électroniques servant au chauffage des barres placées dans ces creusets est à choisir en partant des prescriptions concrètes concernant le revêtement à obtenir sur le support 4 et peut être supérieur à deux.

Dans une telle installation, le procédé d'obtention de matériaux carbonés est effectué comme suit : on crée dans la chambre 1 un vide, s'il est nécessaire, on chauffe le support 4 jusqu'à une température déterminée par le faisceau d'électrons 7 du canon 5. On chauffe le métal de transition ou le mélange de métaux de transition se trouvant sur la surface de la barre 3 par le faisceau d'électrons 10 du canon 6 jusqu'à la formation d'un bain de fusion 11, en assurant ainsi la vaporisation de la barre de graphite 3. Puis, avec le faisceau 22 du canon 21, on réchauffe la surface de la barre 20 en effectuant de cette façon son évaporation accompagnée de la formation d'un

courant de vapeur 23. On ouvre l'obturateur 8 et les courants de vapeur 12 et 23 se condensent ensemble sur un support commun 4. Alors, il se produit la formation d'un dépôt sur le support 4 ayant la composition et la structure voulues.

Examinons un exemple concret de réalisation du procédé.

Exemple 7.

On met dans un creuset de cuivre 2 (figure 4) refroidi à l'eau, ayant le diamètre intérieur égal à 70 mm, une barre de graphite 3 d'un diamètre de 68,5 mm et d'une hauteur de 200 mm. On place sur la surface de la barre de graphite 3, 350 g de tungstène (W). Dans un creuset cylindrique 19 refroidi à l'eau, ayant un diamètre extérieur de 70 mm, on place une barre de titane 20 d'un diamètre de 68,5 mm et d'une hauteur de 200 mm. La distance entre les axes des creusets 2 et 19 est de 125 mm. On crée dans la chambre 1 un vide de  $1,33$  à  $2,66 \cdot 10^{-2}$  Pa. On chauffe un support d'acier à carbone 4 jusqu'à une température de  $700^{\circ}\text{C}$  avec le faisceau 7 du canon 5. On fait fondre le tungstène placé sur la barre 3 par le faisceau 10 du canon 6, on effectue la fusion de l'extrémité supérieure de la barre de titane 20 par le faisceau 22 du canon 21. On ouvre l'obturateur 8 et on effectue la condensation des courants de vapeurs 12 et 23 sur le support 4. La distance entre le support 4 et la surface du bain de fusion 11, ainsi qu'entre le support 4 et la surface en bout de la barre de titane, est de 300 mm. Le courant du faisceau 10 est de 3,0 A. Le courant du faisceau 22 est de 1,3 A. La tension accélératrice à tous les canons est égale à 20 kV. A mesure de leur évaporation, les barres sont déplacées vers le haut à la vitesse nécessaire et on alimente le bain de fusion 11 avec un fil de tungstène d'un diamètre de 0,5 mm à une vitesse de 0,4 mm/s en l'amenant du dispositif

d'alimentation 9. La durée du processus depuis le moment d'ouverture de l'obturateur 8 est de 30 minutes.

L'épaisseur du revêtement obtenu est de 800 à 850  $\mu\text{m}$ . La vitesse de formation du dépôt est égale à 1600-1700  $\mu\text{m/h}$ .

5 L'analyse aux rayons X de la structure montre la présence dans le revêtement, de carbure de titane et carbone en excès. La présence de titane libre n'est pas décelée.

Suivant un autre mode de réalisation du procédé  
10 d'obtention de matériaux carbonés dans le but d'abaisser la température de condensation nécessaire à la synthèse de la structure requise d'un revêtement à plusieurs constituants, on effectue l'ionisation partielle du courant de vapeur. A cette fin, on introduit dans l'installation pour la  
15 vaporisation par faisceau d'électrons suivie de condensation de matériaux à plusieurs constituants (figure 4), une anode 13 (figure 5) située dans l'espace entre l'obturateur 8 et les creusets 2 et 19. L'anode 13 par l'intermédiaire du commutateur 14, peut être branchée à la  
20 source de courant continue 15 ou mise à la terre.

Dans cette installation, le procédé d'obtention de matériaux carbonés est réalisé comme suit. Dans la chambre 1 (figure 5), on crée un vide, on met le commutateur 14 en position "A", on chauffe, si nécessaire,  
25 le support 4 jusqu'à une température déterminée par le faisceau d'électrons 7 du canon 5. On chauffe un métal de transition ou un mélange de métaux de transition placé sur la surface de la barre 3 par le faisceau d'électrons 10 du canon 6 jusqu'à la formation d'un bain de fusion 11, en  
30 assurant de cette façon l'évaporation de la barre 3. Puis, par le faisceau 22 du canon 21, on réchauffe la surface de la barre 20 en effectuant ainsi sa vaporisation.

Après cela, on met le commutateur 14 en position "B" et on applique à l'anode 13 un potentiel positif depuis

la source 15. Dans ces conditions, une décharge en arc s'amorce dans les courants de vapeurs 12 et 23. Cela étant, on ouvre l'obturateur 8 et les courants de vapeurs partiellement ionisés des deux constituants se condensent sur le support 4. La composante ionisée du courant de vapeur possède une plus haute énergie conditionnant une plus haute probabilité de déroulement d'une réaction chimique en phase-vapeur lors des collisions des particules des différents constituants, tout comme sur le support, grâce au dégagement d'une énergie en excès à la condensation ce qui donne la possibilité d'abaisser la température du support 4 nécessaire à la synthèse d'un revêtement d'une structure déterminée.

Examinons une version de réalisation du procédé concrète.

Exemple 8.

Les conditions de réalisation du procédé et la séquence des opérations technologiques sont analogues à celles décrites dans l'exemple 7, sauf le fait qu'avant de commencer le processus, on met le commutateur 14 en position "A", on chauffe le support 4 par un faisceau d'électrons jusqu'à une température de 450°C, et après la fusion du tungstène et du titane, on met le commutateur 14 en position "B", en appliquant ainsi un potentiel positif à l'anode 13 depuis la source 15. Dans ces conditions, une décharge en arc s'amorce dans les courants de vapeurs 12 et 23. Cela étant, on ouvre l'obturateur 8 et le processus de condensation commence.

Le courant du faisceau 10 est de 3,0 A, le courant du faisceau 22 : 1,3 A, celui de la décharge en arc : 360 à 400 A, la chute de tension à l'arc est de 25 à 30 V. La durée du processus de revêtement est de 30 minutes depuis le moment d'ouverture de l'obturateur 8. L'épaisseur du revêtement obtenu est égale à 850-880  $\mu\text{m}$ . La vitesse de

formation du dépôt est de 1700 à 1760  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

L'analyse aux rayons X de la structure du revêtement montre la présence dans celui-ci du carbure de titane et du carbone en excès. On n'a pas décelé de titane libre. Les données présentées témoignent qu'une synthèse de carbure de titane à la température de condensation égale à 450°C, a eu lieu.

Selon un autre mode de réalisation du procédé d'obtention de matériaux carbonés en vue d'obtenir une baisse encore plus forte de la température de condensation nécessaire à la synthèse de la structure requise du revêtement à plusieurs constituants à obtenir, on applique au support un potentiel négatif par rapport au plasma de la décharge en arc ou un potentiel HF (à une fréquence radio). A cette fin, on isole le support 4 par rapport à la chambre 1 et on le raccorde au commutateur 16 qui permet de brancher le support 4 par l'intermédiaire de dispositifs d'adaptation (non représenté) à la source de tension continue 17 ou à la source de tension HF 18. Le commutateur 16 donne la possibilité de mettre éventuellement le support 4 à la terre.

Dans une telle installation, le procédé d'obtention de matériaux carbonés est réalisé comme suit. On crée un vide dans la chambre 1 (figure 6). On met les deux commutateurs 14 et 16 en position "A". On chauffe le support 4 par le faisceau d'électrons 7 du canon 5 jusqu'à une température déterminée où on le refroidit, par exemple à l'eau. On chauffe le métal de transition ou l'alliage de métaux de transition placé sur la barre de graphite 3 par le faisceau d'électrons 10 du canon 6 jusqu'à la formation d'un bain de fusion 11 en effectuant ainsi la vaporisation de la barre 3, on réchauffe la face en bout de la barre 20 par le faisceau d'électrons 22 du canon 21 en effectuant ainsi la vaporisation de la barre 20. Puis, on met le

commutateur 14 en position "B" et on applique un potentiel positif à l'anode 13 depuis la source 15. Le résultat est l'amorçage d'une décharge en arc dans les courants de vapeur 12 et 23. Ensuite, on met le commutateur 16 en position "B" ou "C" et on applique au support 4 un potentiel négatif par rapport au plasma de la décharge en arc ou un potentiel à une fréquence radio depuis la source 17 ou 18, respectivement. Cela étant, on ouvre l'obturateur 8 et les courants de vapeur partiellement ionisés des deux constituants se condensent sur le support 4. La partie ionisée des courants de vapeurs est alors accélérée encore plus, par le potentiel du support et acquiert une énergie supplémentaire dégagée à la condensation. La modification de l'énergie des particules par variation du potentiel du support 4 donne la possibilité de faire varier dans de larges limites la structure du revêtement, ainsi que d'abaisser la température du support 4 à laquelle se produit la synthèse du revêtement de structure voulue.

Examinons les exemples concrets de réalisation du procédé.

#### Exemple 9.

Les conditions de réalisation du procédé et la séquence des opérations technologiques sont analogues à celles décrites dans l'exemple 8, sauf le fait qu'au début du processus on met le commutateur 16 en position "A", tandis qu'après l'amorçage de la décharge en arc et avant l'ouverture de l'obturateur 8, on met le commutateur 16 en position "B", en appliquant ainsi un potentiel continu, négatif par rapport au plasma de la décharge en arc, au support 4 depuis la source 17.

La surface de condensation sur le support de cuivre 4 refroidi à l'eau est de  $0,04 \text{ m}^2$ . Le courant du faisceau 10 est de 3,0 A, le courant du faisceau 22 : 1,3 A, le courant de la décharge en arc : 380 à 420 A, la chute

de tension à l'arc est égale à 22-30 V, le courant ionique vers le support est de 7,2 A. Le potentiel du support est de 1000 V, la température de la surface de condensation sur le support 4 lors de la formation du dépôt varie entre 230  
5 à 250°C. La durée du processus de revêtement depuis le moment d'ouverture de l'obturateur 8 est de 30 minutes. L'épaisseur du revêtement est égale à 850-880  $\mu\text{m}$ . La vitesse de formation du dépôt est égale à 1700-1760  $\mu\text{m/h}$ .

L'analyse aux rayons X de la structure du  
10 revêtement montre la présence du carbure de titane et du carbon en excès. On n'a pas décelé de titane libre. Les données indiquées témoignent que la synthèse du carbure de titane à une température de condensation de 230 à 250°C, a eu lieu.

15 Exemple 10.

Les conditions de réalisation du procédé et la séquence des opérations technologiques sont analogues à celles décrites dans l'exemple 9, sauf le fait que l'on place dans le creuset 19, au lieu d'une barre de titane,  
20 une barre de silicium 20 d'un diamètre de 68 mm et d'une hauteur de 200 mm, de plus, après l'amorçage de la décharge en arc et avant l'ouverture de l'obturateur 8, au lieu de mettre le commutateur 16 en position "B", on le met en position "C", en appliquant ainsi au support 4 un potentiel  
25 HF depuis la source 18.

La surface de condensation sur le support de cuivre refroidi à l'eau est de 0,04 m<sup>2</sup>. Le courant du faisceau 10 est de 2,5 A, le courant du faisceau 22 : de 1,2 A, le courant de la décharge en arc : de 240 à 270 A,  
30 la chute de tension à l'arc est de 30 à 35 V. Le courant dans le circuit du support est de 5,5 A, la fréquence de la tension au support est de 13,56 MHz, l'amplitude de la tension au support est égale à 140 V, la température de la surface de condensation lors du revêtement est de 200 à

230°C. La durée du processus du revêtement depuis le moment d'ouverture de l'obturateur 8 est de 30 minutes.

L'épaisseur de revêtement est égale à 390-410  $\mu\text{m}$ . La vitesse de formation du dépôt est de 780-820  $\mu\text{m/h}$ .

5 L'analyse aux rayons X de la structure du revêtement montre la présence dans celui-ci du carbure de silicium, du carbone en excès et d'une quantité négligeable de silicium libre. Les données ci-dessus témoignent que la  
10 synthèse du carbure de silicium à la température de condensation égale à 200-230°C a eu lieu.

S'il y a nécessité d'obtenir des matériaux d'une structure et d'une composition analogues à celles du revêtement obtenu par le procédé selon l'invention comme décrit dans les exemples 1 à 10, on sépare par tout procédé  
15 connu le revêtement obtenu du support et on le soumet, si nécessaire, à un traitement supplémentaire.

Ainsi, le procédé d'obtention de matériaux carbonés, grâce à la variation des conditions d'évaporation du carbone, permet d'augmenter de 10 à 100 fois la  
20 productivité du processus d'obtention de matériaux et de revêtements carbonés dans une large plage de température du support, et en cas d'ionisation du courant de vapeur, la possibilité d'obtenir avec une haute productivité des  
matériaux et des revêtements à base de carbone contenant des  
25 phases métastables de carbone : du diamant et du carbyne, apparaît. Pour le cas d'obtention de matériaux et de revêtements à plusieurs constituants, le procédé selon l'invention offre la possibilité de réduire la température du support à laquelle on peut obtenir la structure requise  
30 du matériau ou du revêtement, ainsi que la possibilité d'élargir la liste de matériaux pouvant servir de support.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé d'obtention de matériaux carbonés consistant en une vaporisation sous vide par un faisceau d'électrons, du graphite suivie de sa condensation sur un support (4), caractérisé en ce qu'avant de commencer la  
5 vaporisation par faisceau d'électrons, on place sur la surface du graphite, un métal de transition appartenant à une colonne d'une des colonnes VI à VIII de la classification périodique ou un mélange au moins de deux métaux de transition appartenant auxdites colonnes,  
10 assurant une vitesse de vaporisation du carbone supérieure à celle dudit métal ou mélange de métaux ; on fait fondre ledit métal ou mélange par un faisceau d'électrons (10), grâce à quoi se produit la vaporisation du carbone, les vapeurs passant à travers le bain de fusion formé (11),  
15 suivie de sa condensation sur le support (4), et à mesure que le carbone et ledit métal ou mélange sont consommés, on effectue l'amenée de ces derniers au bain de fusion (11) de telle manière que le recouvrement complet par le bain de fusion (11) de la surface consommée du graphite soit  
20 assuré.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'en tant que métal de transition appartenant à une colonne VI à VIII de la classification périodique, on utilise le tungstène ou le molybdène.

25 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'en tant que mélange au moins de deux métaux de transition d'une colonne VI à VIII de la classification périodique, on utilise un mélange de tungstène et de molybdène pris en rapport des nombres d'atomes 1 : 1.

30 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise de plus une ionisation partielle du courant de vapeur (12), formé du graphite vaporisé, dans

une décharge en arc qui a pour thermocathode le bain de fusion formé (11).

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on applique au support (4) un potentiel négatif par rapport au plasma de la décharge en arc ou un potentiel HF.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 4 et 5, caractérisé en ce qu'on réalise, simultanément à la vaporisation par faisceau d'électrons du graphite, la vaporisation par faisceau d'électrons du titane ou du silicium et en ce qu'on effectue la condensation de tous les constituants du courant de vapeur ensemble sur un support (4) commun.

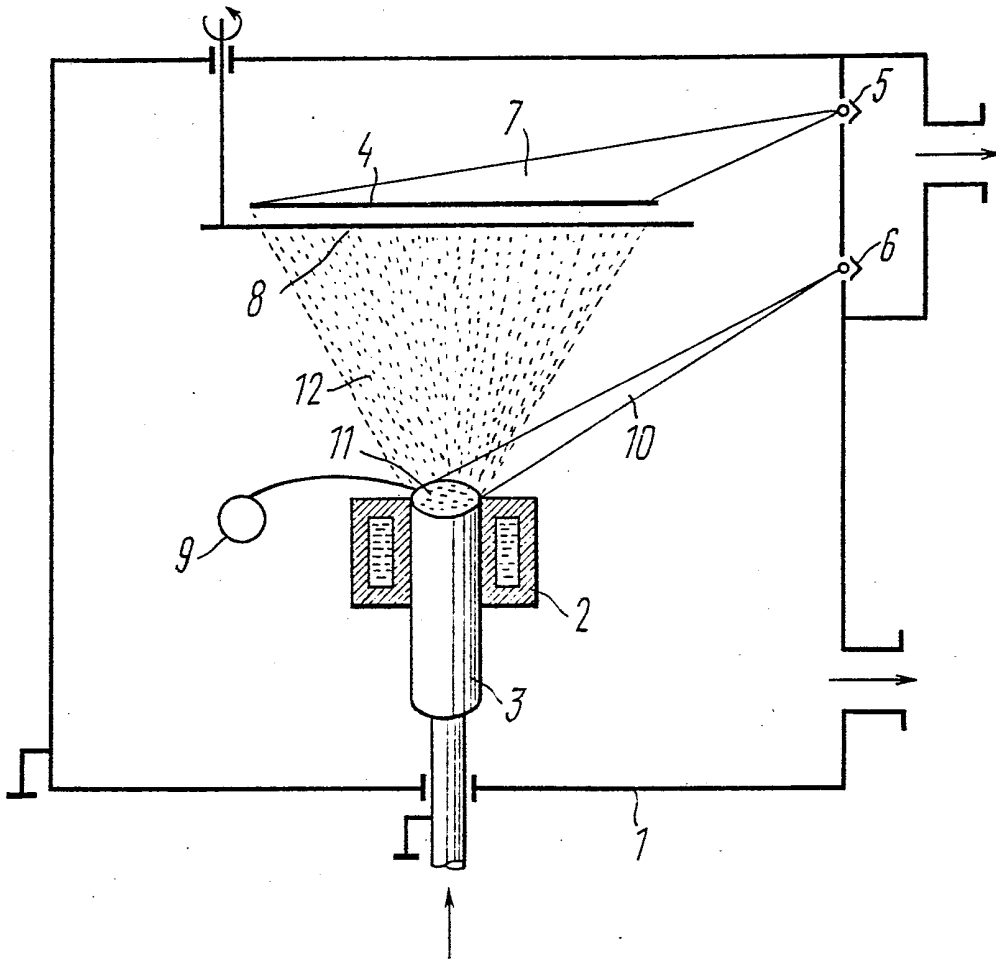


FIG. 1

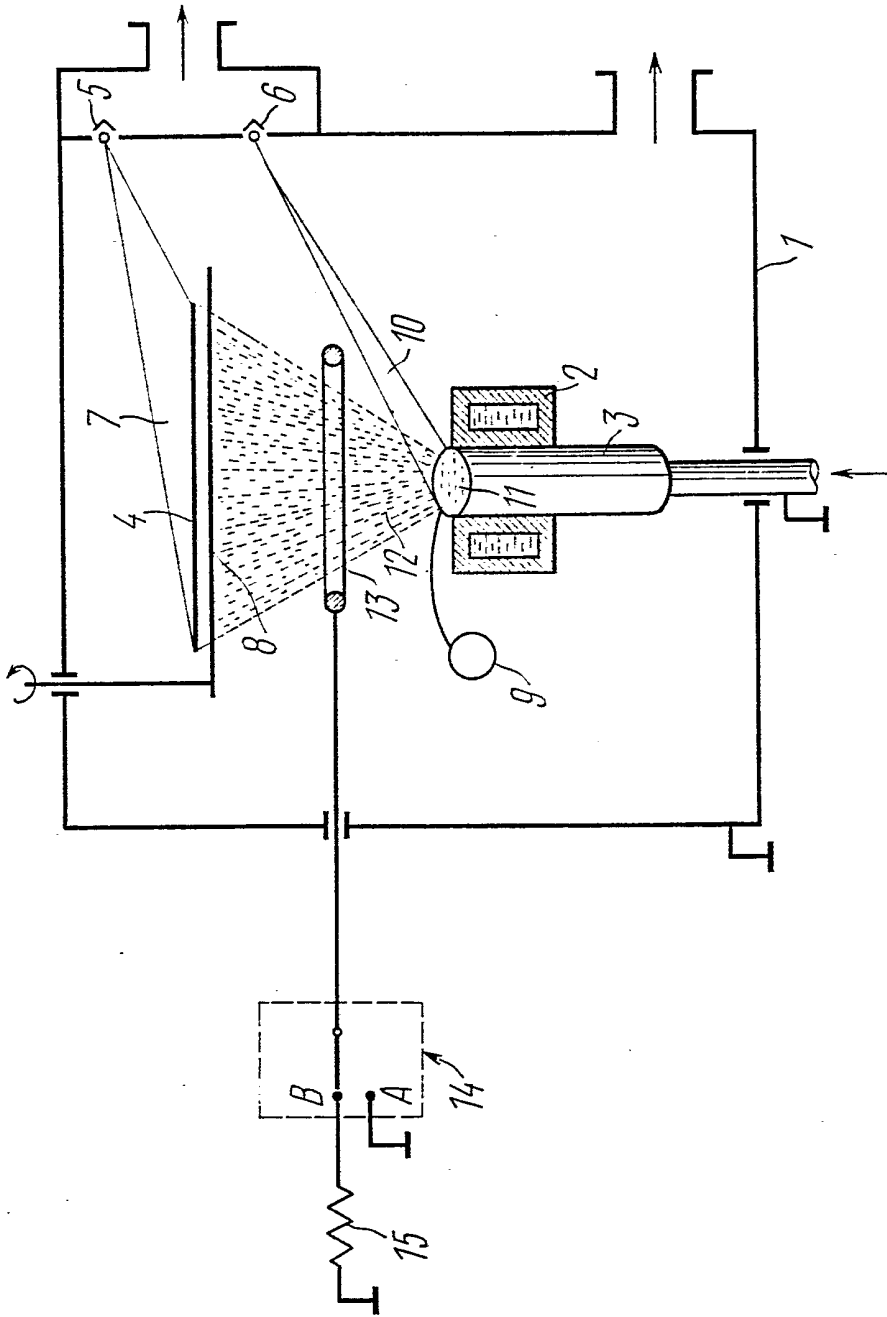


FIG. 2

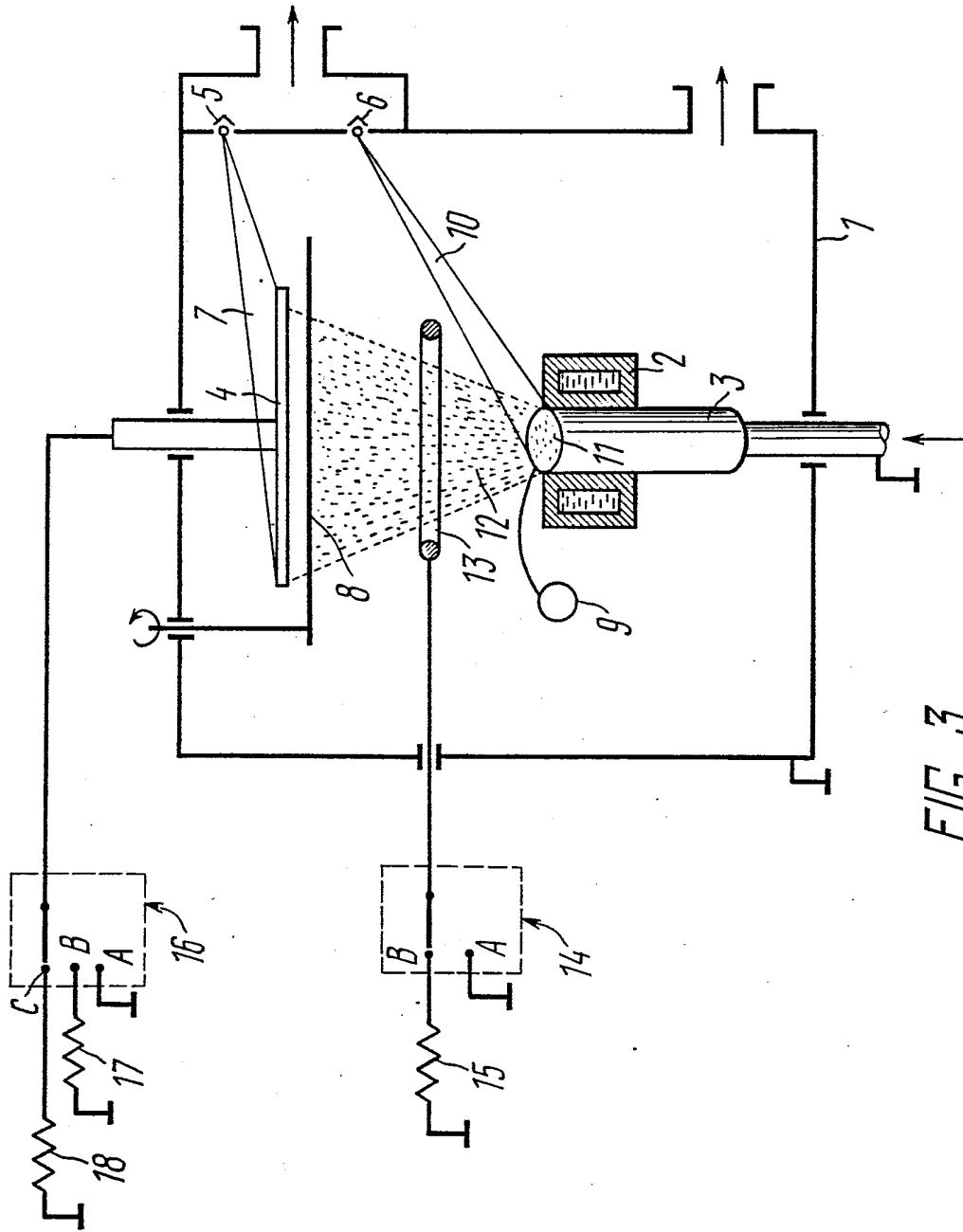


FIG. 3

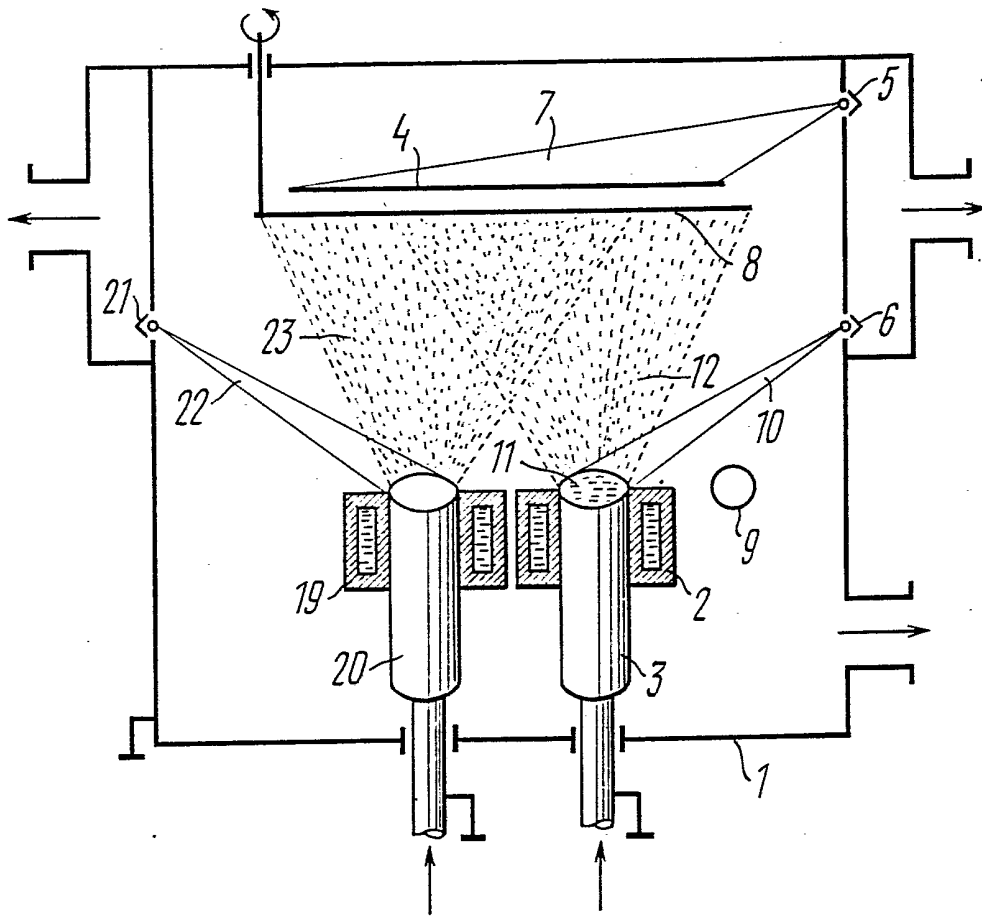


FIG. 4

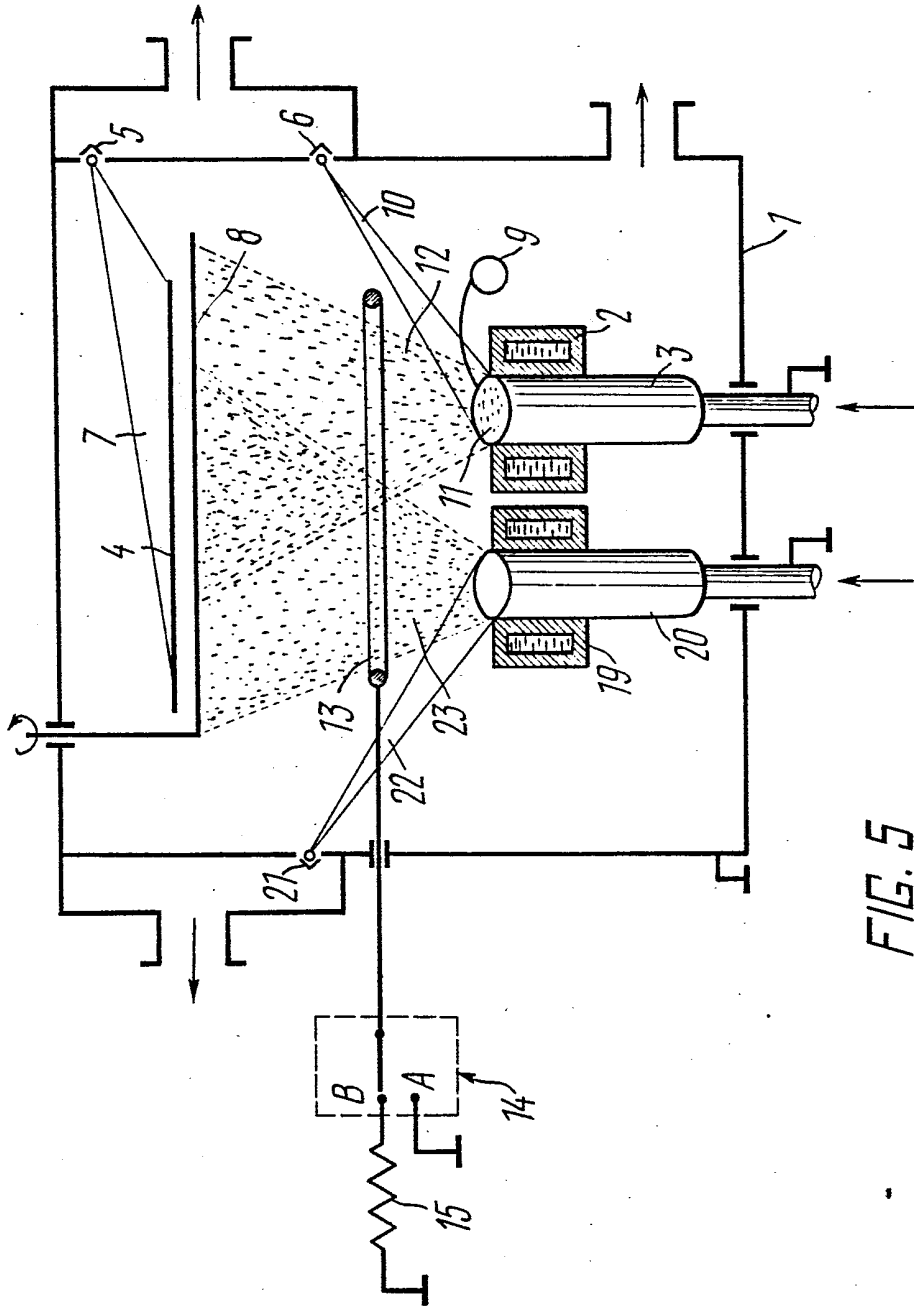


FIG. 5

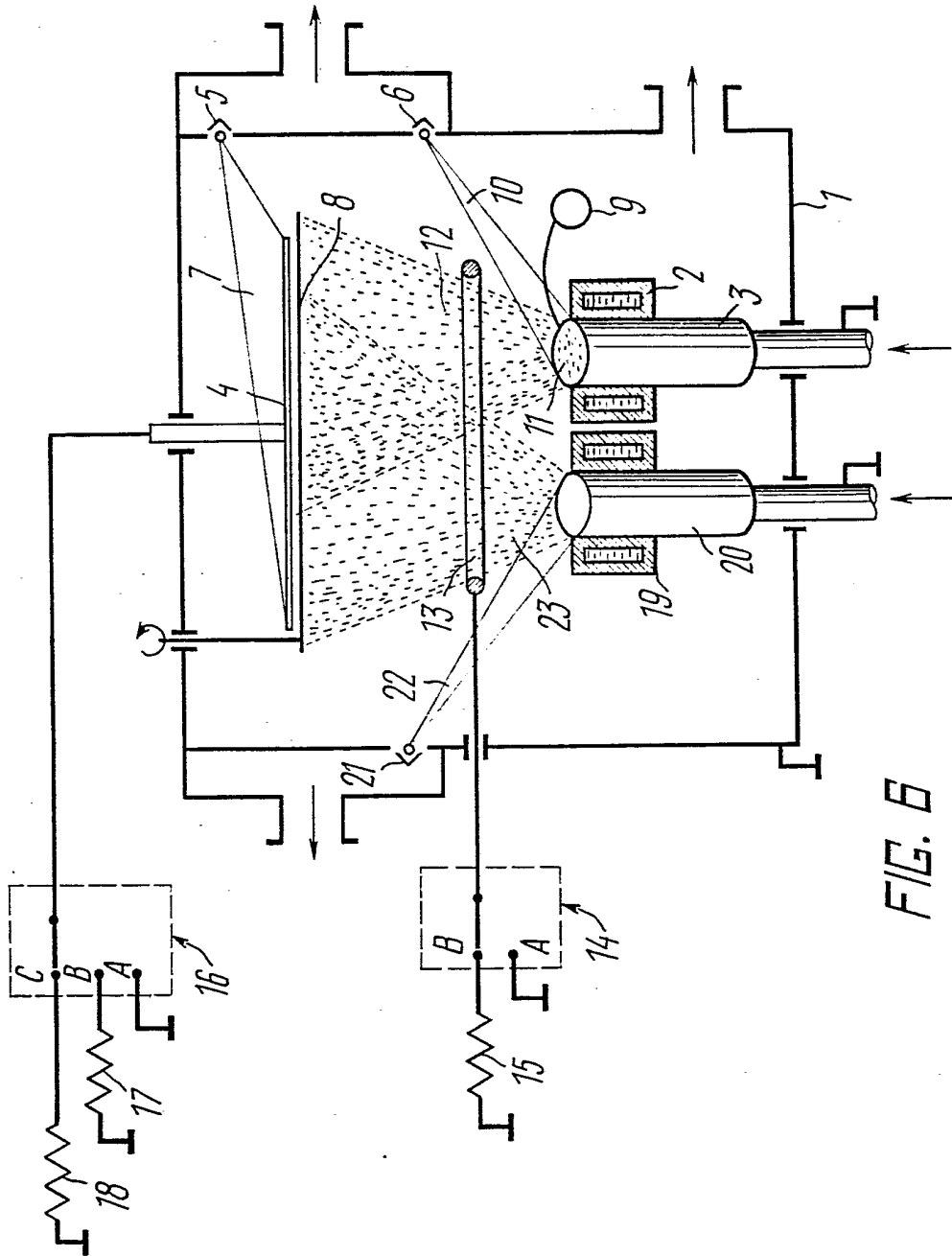


FIG. 6