



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92420132.0**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C23C 4/12, C23C 4/18**

㉔ Date de dépôt : **21.04.92**

③① Priorité : **26.04.91 FR 9105768**

④③ Date de publication de la demande :
28.10.92 Bulletin 92/44

⑧④ Etats contractants désignés :
CH DE GB IT LI

⑦① Demandeur : **PECHINEY RECHERCHE**
(Groupement d'Intérêt Economique régi par
l'Ordonnance du 23 Septembre 1967)
Immeuble Balzac
10, place des Vosges
F-92400 Courbevoie, La Défense 5 (FR)

⑦② Inventeur : **Courbière, Michel**
35, rue du Général de Gaulle
F-38210 Tullins (FR)
Inventeur : **Dieudonne, Hubert**
19, rue des Pervenches
F-38500 Coublevie (FR)

⑦④ Mandataire : **Séraphin, Léon et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 03 (FR)

⑤④ **Méthode de préparation d'échantillons de référence pour analyse spectrographique.**

⑤⑦ L'invention concerne une méthode de préparation d'échantillons métalliques de référence pour analyse spectrographique.

Cette méthode consiste à élaborer une préforme sensiblement cylindrique par pulvérisation-dépôt, puis à consolider cette ébauche sous forme de barre de diamètre approprié, et enfin à y découper les échantillons de référence.

Cette méthode offre sur celles de l'art antérieur, les avantages d'une homogénéité chimique améliorée et de faibles teneurs en oxygène.

L'invention concerne une méthode de préparation d'échantillons métalliques de référence pour analyse spectrographique.

Les échantillons métalliques de référence sont généralement préparés par coulée classique et écroûtage ou par métallurgie des poudres (mdp) et compactage. Ils se présentent généralement sous forme de cylindres dont la section droite usinée est soumise à l'excitation d'analyse (étincelle, rayons X, etc...).

La qualité principale de ces échantillons est une homogénéité chimique aussi parfaite que possible sur l'ensemble de cette surface circulaire. De plus, un grand nombre d'échantillons de référence étant prélevés dans un produit donné, tel qu'une barre, issue d'une même billette coulée, il importe que l'homogénéité chimique soit aussi assurée entre les différentes positions, en particulier entre la tête et le pied de la barre initiale.

Ces difficultés ont jusqu'ici été résolues en partie par l'utilisation effective de la seule partie centrale du produit écroûté obtenu à partir d'une billette coulée ou par la métallurgie des poudres; cependant, dans le premier cas, une élimination par usinage d'une partie externe importante du produit coulé conduit à une mise au mille importante et à un prix élevé; dans le deuxième cas, la mise en oeuvre est délicate, compliquée et coûteuse (voir Analytical Chemistry, vol.49, n° 4, avril 1977, p.679). De plus, dans ce cas, l'amorçage de l'étincelle est difficile du fait de la teneur en oxydes plus élevée (typiquement entre 2000 et plus de 3000 µg/g d'oxygène pour la mdp contre moins de 200 µg/g par pulvérisation-dépôt et typiquement, moins de 100 µg/g).

La méthode selon l'invention consiste donc à élaborer une préforme sensiblement cylindrique par pulvérisation-dépôt, puis à consolider cette ébauche sous forme d'une barre de diamètre approprié, et enfin de découper les échantillons de référence. Par pulvérisation-dépôt, on entend un procédé dans lequel le métal est fondu, atomisé par un jet de gaz neutre à haute pression sous forme de fines gouttelettes liquides qui sont ensuite dirigées et agglomérées sur un substrat de manière à former un dépôt massif et cohérent contenant une faible porosité fermée. Cette technique est également désignée par procédé "Osprey". Dans le cas de l'invention, le dépôt se présente essentiellement sous forme de billettes. La pulvérisation-dépôt a lieu de préférence sous gaz neutre ou mixte. Le taux de corroyage lors de la consolidation doit être suffisant pour permettre d'éliminer la porosité fermée induite par le procédé. La consolidation peut être obtenue par tout moyen connu tel que filage, forgeage, laminage, martelage, etc...

Cette méthode possède les avantages suivants par rapport aux méthodes de l'art antérieur :

- elle permet d'obtenir des préformes de grande dimension (par exemple Ø 200 x 500 mm) de grande homogénéité chimique en raison de l'absence de ségrégation majeure;
- la composition des alliages peut être facilement ajustée, en particulier les hautes teneurs en éléments d'alliages, en l'absence de la ségrégation majeure observée lors de la coulée classique;
- la pulvérisation-dépôt sous gaz neutre permet d'obtenir des alliages pratiquement exempts d'inclusions d'oxydes (ce qui est très difficile à éviter en mdp) même avec des éléments fortement oxydables tels que Ti, Li, Na, etc...
- Comme déjà indiqué, elle permet d'obtenir moins de 200 µg/g et typiquement moins de 100 µg/g d'oxygène.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants relatifs à des alliages à base d'Al dont les compositions chimiques (en poids %) sont les suivantes :

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Sn	Ti	Pb	Ga	Sb	Sr
0,05	0,15	0,05	0,05	5,5	0,3	0,05	8	0,3	0,25	0,8	0,04		
Cd	Bi	Ca	Na	Zr	In								
0,03	0,04	0,03	0,015	0,2	0,03								

(1)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Pb	Sb	Bi	Zr	V
1,5	1,5	7,5	1,7	0,05	0,05	2	0,06	0,05	0,05	0,05	0,01	0,2	0,06

(2)

Ces alliages ont été obtenus sous forme de billettes Ø 180x600 mm par pulvérisation-dépôt dans les conditions suivantes :

Alliage		(1)	(2)
5	Température de coulée :	720°C	750°C
	Distance atomiseur-dépôt maintenue constante durant l'essai	575mm	575mm
10	Débit gaz/débit métal (Nm ³ /kg)	3,3	3,37
	Nature du gaz	N ₂	N ₂
15	Collecteur en acier inoxydable animé d'un mouvement de rotation	oui	oui
	Oscillation de l'atomiseur vis à vis de l'axe de rotation du collecteur	oui	oui
20	Réchauffage	Réchauffage par chauffage à induction à 420-430°C, temps de montée 5 à 8 min Maintien en four ventilé (450°C) de 30 min à 1h20	
	Filage	Température du conteneur de filage 340-350°C, Vitesse de filage 0,9 < v < 4,5 m/min Température de filage 450°C Rapport de filage : 11	
25	A titre d'exemple les coefficients de variation s/x comparatifs des 3 éléments Fe, Cr, Pb dont les teneurs ont été déterminées en différents points d'un même échantillon de référence, à teneurs en Fe, Cr et Pb comparables, obtenu par les 3 méthodes indiquées sont respectivement :		

	TENEUR DANS L'ALLIAGE (% massique)			COEFFICIENT DE VARIATION s / $\bar{x}$ (%)		
	OSPNEY	MdP	COULEE	OSPNEY	MdP	COULEE
30	Fe	0,14		0,2	0,81	1,00
35	Cr	0,35	0,15		0,67	1,17
40	Pb	0,7		0,8	1,19	1,96
45						

Dans ce tableau, s représente l'écart-type et $\bar{x}$ la valeur moyenne de la teneur en l'élément considéré. On peut constater la meilleure homogénéité chimique des produits obtenus selon l'invention Pour les alliages (1) et (2), on a obtenu moins de 60 µg/g d'oxygène

Revendications

1. Méthode de fabrication d'échantillons métalliques de référence pour analyse spectrométrique caractérisée en ce que :
 - on prépare un alliage de composition chimique donnée par pulvérisation-dépôt
 - on consolide l'ébauche ainsi obtenue sous forme d'une barre de diamètre approprié

- on y découpe les échantillons de référence.

2. Méthode, selon la revendication 1 caractérisée en ce que la consolidation est effectuée par filage.
- 5 3. Méthode selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que la pulvérisation-dépôt a lieu sous gaz neutre ou inerte.
4. Méthode selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le taux de corroyage est suffisant pour éliminer la porosité fermée résiduelle.
- 10 5. Méthode selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que l'alliage est un alliage à base d'Al.
6. Produit obtenu selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la teneur en oxygène est inférieure à 200 µg/g.
- 15 7. Produit selon la revendication 6 caractérisé en ce que la teneur en oxygène est inférieure à 100 µg/g.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 42 0132

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 119 036 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORP.) * page 3, ligne 20 - page 4, ligne 15 * ---	1-5	C23C4/12 C23C4/18
A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE vol. 25, no. 28, Février 1990, GB pages 1381 - 1391; J.L. ESTRADA ET AL: 'CHARACTERISTICS OF RAPIDLY SOLIDIFIED AL-SI-X PREFORMS PRODUCED BY THE OSPREY PROCESS' * page 1387, alinéa 3.3 * * page 1388, alinéa 3.5 * * page 1388; tableau IV * ---	1,3,5-7	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 176 (C-707)(4119) 9 Avril 1990 & JP-A-2 025 558 (KANMETA ENG. K.K.) 29 Janvier 1990 * abrégé * -----	1,3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C23C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 JUILLET 1992	Examinateur JOFFREAU P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.92 (P0402)