

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 09.09.02.

30 Priorité : 10.09.01 US 09950012.

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.03.03 Bulletin 03/11.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : HOWMET RESEARCH CORPORATION — US.

72 Inventeur(s) : WARNES BRUCE M, PURVIS ANDREW L et NEAR DANIEL L.

73 Titulaire(s) :

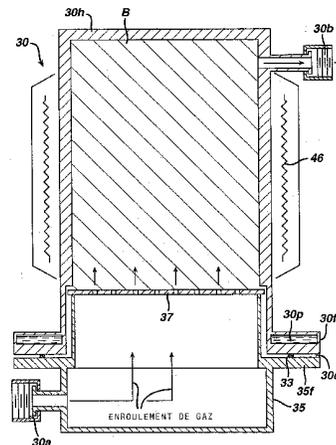
74 Mandataire(s) : CABINET WEINSTEIN.

54 GENERATEUR D'HALOGENURE METALLIQUE GAZEUX ET PROCEDE DE REDUCTION DES FUITES D'AIR DANS UN TEL GENERATEUR.

57 L'invention concerne le dépôt en phase gazeuse par processus chimique.

Le générateur de gaz de revêtement comprend une embase (35), un boîtier (30h) présentant une charge métallique (B) pour réaction avec un halogénure gazeux afin de produire un halogénure métallique gazeux. Le boîtier (30h) présente une zone disposée sur l'embase (35), un joint étanche à l'air (33) comprenant une matière polymère disposée entre cette zone et l'embase. La zone présente un passage de fluide (30p) pour son refroidissement et un dispositif de chauffage (46) pour chauffer la matière métallique (B) à une température de réaction.

L'invention permet de réduire les fuites d'air dans un générateur d'halogénure métallique gazeux.



La présente invention se rapporte à un appareil de dépôt en phase gazeuse par processus chimique ainsi qu'à un procédé pour appliquer des revêtements à des substrats.

5 Le dépôt en phase gazeuse par processus chimique implique la formation d'un halogénure métallique gazeux à des températures relativement basses (par exemple d'environ 100 à 600 degrés C), l'introduction de l'halogénure métallique gazeux dans une cornue à  
10 température élevée (par exemple une température de cornue de 200 à 1200 degrés C), et la réaction de l'halogénure métallique avec des substrats mis en place dans la cornue afin de former un revêtement sur ses substrats. De manière générale, on utilise un grand excès d'halogénure  
15 métallique gazeux afin d'éviter un épuisement des réactants dans la cornue de revêtement à température élevée. Les procédés de dépôt en phase gazeuse par processus chimique sont en général effectués à pression réduite (pression inférieure à la pression ambiante). Un  
20 appareil et un procédé de dépôt en phase gazeuse par processus chimique sont décrits dans les brevets US 5 261 963 et 5 263 530 Howmet. Le brevet US 6 143 361 Howmet a décrit un appareil et un procédé de dépôt en phase gazeuse par processus chimique dans lequel un dépôt  
25 d'excès de réactants d'halogénure métallique dans les gaz de revêtement s'échappant de la cornue de revêtement est réduit, voire éliminé, afin de diminuer la durée d'immobilisation de la cornue nécessaire pour retirer les dépôts du système d'échappement de la cornue.

30 Le procédé de dépôt en phase gazeuse par processus chimique peut être utilisé pour déposer ensemble Al, Si, et un ou plusieurs éléments réactifs tels que Hf, Zr, Y, Ce, La, etc., afin de former des revêtements protecteurs de diffusion d'aluminide sur des substrats tels que des  
35 superalliages à base de nickel et de cobalt utilisés de manière usuelle pour la coulée des aubes de moteurs de turbines à gaz. Les demandes de brevet US en cours

d'examen déposées sous les numéros 08/197 497 et 08/197 478 décrivent un générateur d'halogénure gazeux ainsi qu'un procédé utile pour réaliser des revêtements protecteurs de diffusion d'aluminide à élément modifié réactif. Le  
5 brevet US 5 989 733 décrit un revêtement protecteur de diffusion d'aluminide à platine modifié de croissance vers l'extérieur, ce revêtement contenant Si et Hf, ainsi que facultativement Zr, Y, Ce et/ou La, formés sur un substrat de superalliage à base de nickel ou de cobalt  
10 par de tels appareil et procédé de dépôt en phase gazeuse par processus chimique.

Il existe un besoin pour la création d'un appareil et d'un procédé de dépôt en phase gazeuse par processus chimique de type perfectionné qui soient capables de  
15 réaliser des revêtements de diffusion d'aluminide modifiés par l'inclusion d'un ou de plusieurs autres éléments de revêtement, tels que, à titre d'exemple seulement, du silicium ainsi qu'un ou plusieurs éléments dit réactifs, dans lesquels les revêtements peuvent être  
20 réalisés avec une meilleure efficacité d'utilisation d'une charge métallique résidant dans un ou plusieurs générateurs de gaz de revêtement. La présente invention a pour objet de satisfaire ce besoin.

Dans un mode de réalisation de la présente  
25 invention, il est créé un générateur d'halogénure métallique gazeux de type perfectionné pour la formation d'un gaz de revêtement, et celui-ci comprend des caractéristiques permettant de réduire les fuites d'air dans le générateur de manière à augmenter l'efficacité  
30 d'utilisation de la charge métallique résidant dans le générateur. Le générateur comprend à cet effet des caractéristiques d'étanchéité de refroidissement au niveau d'une jonction du boîtier et de l'embase du générateur.

35 Conformément à l'invention, le générateur d'halogénure métallique gazeux est caractérisé en ce qu'il comprend une embase, un boîtier présentant une

charge métallique pour réaction avec un halogénure gazeux afin de former un halogénure métallique gazeux, ledit boîtier présentant une zone disposée sur ladite embase, un joint étanche à l'air comprenant une matière polymère  
5 disposée entre ladite zone et ladite embase, ladite zone présentant un passage de fluide pour son refroidissement, ainsi qu'un dispositif de chauffage pour chauffer la matière métallique à une température de réaction.

Selon d'autres caractéristiques avantageuses de  
10 l'invention :

- ladite zone comprend une zone formant bride s'étendant latéralement à une extrémité dudit boîtier ;
- ledit joint est un joint torique ;
- ledit joint comprend une matière polymère  
15 résistant aux acides ;
- un raccord d'entrée est prévu sur ladite embase et un raccord de sortie est prévu sur ledit boîtier, ces raccords étant du type à jeu nul ;
- ladite matière métallique est disposée sur une  
20 plaque perforée de répartition des gaz, cette plaque étant disposée dans le boîtier à l'aval de ladite bride dans la direction d'écoulement de l'halogénure gazeux dans ledit générateur.

L'invention s'étend à un procédé de réduction des  
25 fuites d'air dans un générateur d'halogénure métallique gazeux, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à créer un joint comprenant une matière polymère entre un boîtier et une embase pour le générateur, chauffer une charge métallique dans ledit  
30 boîtier, faire s'écouler un halogénure gazeux sur ladite matière métallique chauffée afin d'effectuer une réaction permettant de former un halogénure métallique gazeux, et refroidir une zone dudit boîtier à proximité dudit joint.

Selon d'autres caractéristiques avantageuses de  
35 l'invention :

- le joint comprend un joint torique disposé entre ledit boîtier et ladite embase ;

- un raccord d'entrée prévu sur ladite embase est relié à une source d'halogénure gazeux en utilisant un raccord du type à jeu nul ;

5 - un raccord de sortie prévu sur ledit boîtier est relié à un conduit de sortie en utilisant un raccord du type à jeu nul ;

- la charge métallique est disposée sur une plaque perforée de répartition des gaz, cette plaque étant disposée dans ledit boîtier à l'aval dudit joint.

10 L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui va suivre faite en référence aux dessins schématiques annexés donnés uniquement à titre d'exemple  
15 illustrant un mode de réalisation de l'invention et dans lesquels :

- la figure 1 est une vue quelque peu schématique de divers générateurs de gaz de revêtement à dépôt en phase gazeuse par processus chimique et montre une  
20 chambre d'un réacteur de revêtement qui est représentée en coupe longitudinale conformément à un mode de réalisation de l'invention pris à titre d'exemple ;

- la figure 2 est une vue en coupe longitudinale à plus grande échelle de la chambre du réacteur de  
25 revêtement et du système de répartition des gaz de revêtement relié aux générateurs de gaz de revêtement conformément à un mode de réalisation de l'invention ;

- la figure 3 est une vue en coupe longitudinale à plus grande échelle du générateur de gaz de revêtement  
30 externe conformément à un mode de réalisation de l'invention.

C'est à titre d'illustration mais non pas de limitation que la présente invention va être décrite ci-dessous en ce qui concerne un appareil et un procédé de  
35 dépôt en phase gazeuse par processus chimique pour réaliser un revêtement protecteur de diffusion d'aluminide à platine modifiée contenant Si, Hf et,

facultativement, Zr sur un substrat de superalliage à base de nickel du type décrit dans le brevet US 5 989 733, auquel il est ainsi possible de se référer. Zr peut être présent dans le revêtement à titre d'impureté dans les pastilles de Hf décrites ci-dessous ou à titre d'addition intentionnelle. L'invention n'est pas limitée à la réalisation de tels revêtements et peut être mise en pratique pour constituer d'autres revêtements sur d'autres substrats.

En se référant aux figures 1 et 2, l'appareil de revêtement à dépôt en phase gazeuse par processus chimique comprend, conformément à un mode de réalisation de l'invention, un réacteur ou une cornue 12 adaptée à être disposé dans un four de chauffage à revêtement réfractaire 14 représenté de manière schématique, lequel est utilisé pour chauffer la cornue 12 à une température élevée de revêtement par dépôt en phase gazeuse par processus chimique. Le four 14 peut être un four à résistance électrique ou un autre four de type connu utilisé à cette fin. Des substrats métalliques SB à recouvrir sont placés dans une chambre 20 du réacteur de revêtement, cette chambre étant disposée dans la cornue 12, et ils sont chauffés par rayonnement à partir des parois de la cornue elle-même chauffée.

La cornue 12 incorpore un couvercle 16 pour fermer l'extrémité supérieure de la cornue. À cette fin, le couvercle 16 de la cornue est relié de manière étanche à l'air à une bride 12f de la cornue à l'aide d'un joint torique 17. La bride 12f comprend un passage annulaire d'eau de refroidissement 12p à travers lequel de l'eau est amenée à circuler pour refroidir la bride pendant le fonctionnement de la cornue. Le couvercle 16 incorpore une chambre annulaire 16a qui reçoit un bloc ou un élément d'isolation thermique 16b à l'intérieur afin de réduire les pertes de chaleur en provenance de la cornue. Les éléments constitutifs de la chambre 20 du réacteur de revêtement peuvent être portés par le couvercle 16 et

ensuite abaissés dans la cornue 12 en même temps que ce couvercle. La chambre 20 du réacteur de revêtement incorpore des conduits 18, 22 réunis au niveau d'une liaison 57, liaison qui est réalisée avant la fermeture  
5 du couvercle 16 sur la cornue 12. Le conduit 22 fait partie du couvercle 16 du fait qu'il est soudé à ce dernier.

Le couvercle 16 de la cornue 12 incorpore un conduit central 22 d'entrée des gaz de revêtement à  
10 travers lequel des gaz réactifs de revêtement sont amenés au conduit axial de préchauffage et de répartition des gaz du réacteur 20 comme décrit ci-dessous. Le conduit 18 incorpore un conduit axial interne 52 de préchauffage des gaz. La chambre 20 du réacteur de revêtement comprend une  
15 pluralité de zones annulaires de revêtement distinctes 24a, 24b, 24c (figure 2) au niveau de différentes élévations axiales dans la cornue et disposées autour du tuyau ou conduit 18 de préchauffage et de répartition des gaz de revêtement. En se référant à la figure 2, les  
20 substrats SB à recouvrir sont disposés sur des plateaux 28 prévus dans les zones de revêtement 24a, 24b, 24c. Les plateaux 28 ferment les zones de revêtement 24a, 24b, 24c. Les zones de revêtement ont été montrées telles que disposées l'une au dessus de l'autre à titre  
25 d'illustration mais non pas de limitation du fait qu'un nombre inférieur ou supérieur de zones de revêtement peut être utilisé dans la mise en pratique de l'invention.

En se référant à la figure 1, on voit qu'un conduit 22 d'entrée des gaz de revêtement est amené à communiquer  
30 avec une pluralité de générateurs d'halogénure métallique à température relativement basse 30 et de réalisation identique à l'exception de la charge métallique interne B, figure 3. La charge métallique B contenue dans chaque générateur 30 est différente et sélectionnée pour former  
35 un élément constitutif particulier des gaz de revêtement, tel que, à titre d'illustration mais non pas de limitation, un lit de pastilles d'aluminium ou d'alliage

d'aluminium formé dans le générateur #1 pour produire du trichlorure d'aluminium ou un autre élément constitutif de gaz de revêtement d'halogénure d'aluminium, un lit de pastilles de silicium ou d'alliage de silicium dans le  
5 générateur #2 pour produire du tétrachlorure de silicium ou un autre élément constitutif de gaz de revêtement d'halogénure de silicium de type volatil, ainsi qu'un élément réactif, tel que Hf ou un alliage de ce dernier, dans le générateur #3 afin de former un tétrachlorure  
10 d'hafnium ou un autre élément constitutif de gaz de revêtement d'halogénure d'hafnium de type volatil. D'autres éléments réactifs pouvant être utilisés à la place ou en plus de l'hafnium ou de ses alliages comprennent Zr et ses alliages, Ce et ses alliages, ainsi  
15 que des alliages de Ni-Mg pour former un gaz de revêtement porteur de Mg.

Les générateurs 30 sont placés à l'extérieur de la cornue 12 et sont reliés au conduit d'entrée 22 par l'intermédiaire de conduits 32. Les conduits 32 sont  
20 chauffés par des dispositifs de chauffage de type traditionnel tels que des bandes souples chauffées par résistance électrique ou encore des tiges ou des bâtons également chauffés par résistance électrique, afin d'empêcher la condensation des gaz de revêtement  
25 d'halogénure métallique dans ces conduits.

Afin de réaliser un revêtement protecteur de diffusion d'aluminide à platine modifiée contenant Si, Hf et Zr sur un substrat de superalliage à base de nickel du type décrit dans le brevet US 5 989 733, on utilise le  
30 premier générateur d'halogénure métallique #1 afin de former du trichlorure d'aluminium ou un autre élément constitutif de gaz de revêtement d'halogénure d'aluminium. Le générateur est alimenté par un écoulement de gaz F1 comprenant un mélange d'un halogénure d'acide gazeux, tel que par exemple HCl ou un autre halogénure  
35 d'hydrogène gazeux, et d'un gaz réducteur ou inerte, tel que l'hydrogène, l'argon, l'hélium, ou des mélanges de

ces gaz, par l'intermédiaire de conduits 33 à partir de sources 41, 42 appropriées telles que des bouteilles haute pression ou des alimentations cryogéniques en vrac. L'halogénure d'acide gazeux et le gaz de support sont  
5 mélangés entre eux dans des proportions appropriées afin de fournir l'écoulement gazeux F1 vers le premier générateur.

En se référant à la figure 3, le premier générateur #1 incorpore un lit B de pastilles d'aluminium métallique  
10 ainsi qu'un dispositif de chauffage 46, tel qu'un radiateur à résistance électrique, afin de chauffer les pastilles d'Al à une température de réaction qui dépend de l'halogénure d'acide gazeux fourni au générateur. À titre d'exemple seulement, il est possible d'utiliser,  
15 pour l'HCL gazeux une température des pastilles d'aluminium d'au moins environ 200°C. La température des pastilles pour d'autres halogénures d'hydrogène gazeux dépend du point d'ébullition de l'halogénure d'aluminium formé dans le générateur. L'écoulement F1 d'halogénure  
20 d'acide gazeux/gaz de support est amené au générateur #1 pour passer sur les pastilles d'Al sous des conditions de température, de pression et de débit permettant de former du trichlorure d'aluminium ou un autre halogénure d'aluminium gazeux, en fonction de l'halogénure  
25 d'hydrogène gazeux qui est utilisé, dans le gaz de support. Des exemples de température, de pression et de débit permettant de former du trichlorure d'aluminium au niveau du générateur #1 sont montrés dans le brevet US  
5 658 614 comme suit :

30 Halogénure d'hydrogène/gaz de support - 13 vol. %  
HCl ; reste H<sub>2</sub>  
Température des pastilles - 290 degrés C  
Débit - 1,3 m<sup>3</sup>/heure.

On utilise le second générateur d'halogénure  
35 métallique #2 pour produire du tétrachlorure de silicium ou un autre élément constitutif de gaz de revêtement d'halogénure de silicium de type volatile. Le générateur

est alimenté par un écoulement gazeux F2 comprenant un mélange d'halogénure d'hydrogène gazeux, tel que, par exemple, de l'HCl gazeux, et un gaz réducteur ou inerte de support, tel que l'hydrogène, l'hélium et l'argon, ou des mélanges de ces gaz, à partir de sources 41, 42 appropriées, telles que des bouteilles haute pression ou des alimentations cryogéniques en vrac. L'halogénure d'hydrogène gazeux et le gaz de support sont mélangés entre eux dans des proportions appropriées afin fournir l'écoulement gazeux F2 vers le second générateur.

Le second générateur #2 incorpore un lit B de pastilles de silicium ainsi qu'un dispositif de chauffage 46, tel qu'un radiateur à résistance électrique, afin de chauffer les pastilles de Si à une température de réaction qui dépend de l'halogénure d'acide gazeux amené au générateur. À titre d'exemple seulement, il est possible d'utiliser, pour l'HCl gazeux, une température des pastilles de silicium d'au moins environ 100 degrés C. La température des pastilles pour d'autres halogénures d'hydrogène gazeux dépend du point d'ébullition de l'halogénure de silicium formé dans le générateur. Des exemples de température, de pression et de débit permettant de former du tétrachlorure de silicium au niveau du générateur #2 sont comme suit :

Halogénure d'hydrogène/gaz de support - 2 vol. % HCl ; reste H<sub>2</sub>  
Température des pastilles - 290 degrés C  
Débit - 0,74 m<sup>3</sup>/heure.

On utilise le troisième générateur d'halogénure métallique #3 pour produire un chlorure élémentaire réactif ou un autre halogénure élémentaire réactif gazeux, tel qu'un élément constitutif de gaz de revêtement de tétrachlorure d'hafnium. Le générateur est alimenté par un écoulement gazeux F3 comprenant un mélange d'un halogénure d'acide gazeux, tel que par exemple de l'HCl gazeux, et un gaz inerte de support tel que l'argon, l'hélium, ou des mélanges de ces gaz, à

partir de sources 43, 44 appropriées, telles que des  
bouteilles haute pression ou des alimentations  
cryogéniques en vrac. L'halogénure d'hydrogène gazeux et  
le gaz de support sont mélangés entre eux dans des  
5 proportions appropriées afin de former l'écoulement  
gazeux F3 vers le premier générateur.

Le troisième générateur #3 incorpore un lit B de  
pastilles d'hafnium contenant des impuretés de Zr  
naturelles et un dispositif de chauffage 46, tel qu'un  
10 radiateur à résistance électrique, afin chauffer les  
pastilles de Hf à une température de réaction qui dépend  
de l'halogénure d'acide gazeux amené au générateur. À  
titre d'exemple seulement, il est possible d'utiliser,  
pour l'HCl gazeux, une température des pastilles  
15 d'hafnium d'environ 430 degrés C. La température des  
pastilles pour d'autres halogénures d'hydrogène gazeux  
dépend du point d'ébullition ou du point de sublimation  
de l'halogénure métallique formé dans le générateur. Les  
pastilles du lit formé dans le générateur #3 peuvent  
20 comprendre un alliage de Hf et de Zr au cas où Zr doit  
être intentionnellement présent en tant que constituant  
dans le revêtement. Des exemples de température, de  
pression et de débit permettant de former du  
tétrachlorure d'hafnium au niveau du générateur #3 sont  
25 comme suit :

Halogénure d'acide/gaz de support - 3 vol. % HCl ;  
reste Ar

Température des pastilles - 430 degrés C

Débit - 0,93 m<sup>3</sup>/heure.

30 À la place d'avoir trois générateurs distincts, il  
est possible d'utiliser un co-générateur pour former  
ensemble deux halogénures métalliques gazeux. Il est  
possible par exemple de former ensemble du trichlorure  
d'aluminium et du tétrachlorure de silicium en faisant  
35 passer un mélange d'halogénure d'hydrogène/gaz de support  
sur un lit de pastilles d'Al, et ensuite sur un lit de  
pastilles de Si placé à l'aval du lit de pastilles

d'aluminium, tel que décrit dans la demande de brevet en cours d'examen déposée sous le numéro 08/197 478, auquel il est ainsi possible de se référer, afin de produire un élément constitutif de gaz de revêtement qui incorpore à la fois  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{SiCl}_4$  dans des proportions régies par le débit de l'halogénure d'acide/gaz de support sur les lits. Le troisième générateur #3 serait encore utilisé pour produire l'élément constitutif de gaz de revêtement de  $\text{HfCl}_4$ . En variante, du tétrachlorure d'hafnium et du tétrachlorure de silicium peuvent être produits ensemble en faisant passer un mélange d'halogénure d'hydrogène/gaz de support sur un lit de pastilles de Hf, et ensuite sur un lit de pastilles de Si placé à l'aval du lit de pastilles d'hafnium. Toute combinaison de lits de pastilles où l'halogénure métallique gazeux provenant du premier lit amont est davantage stable qu'un second halogénure métallique formé dans le second lit aval peut être utilisé en tant que co-générateur dans la mise en pratique de l'invention.

Les éléments constitutifs des gaz de revêtement provenant des générateurs 30 sont amenés au conduit d'entrée 22 relié au conduit 18 de préchauffage et de répartition des gaz au niveau d'une liaison 57. Une pompe appropriée P, telle qu'une pompe à vide, est reliée à l'échappement 80 de la chambre de revêtement du réacteur de manière à maintenir une pression et un débit désirés pour les gaz traversant les générateurs 30 et la chambre de revêtement 20 et à faire échapper le gaz de revêtement usé hors de la chambre de revêtement.

Conformément à un mode de réalisation de la présente invention, les générateurs d'halogénure métallique 30 sont réalisés pour réduire les fuites d'air dans les générateurs au niveau du raccord d'entrée 30a, du raccord de sortie 30b et de sa jonction de bride 30c. Chaque générateur 30 est identique à l'autre à l'exception du lit B de pastilles qui s'y trouve.

À la figure 3, on a montré un générateur 30 comprenant un boîtier métallique (par exemple en acier inoxydable) 30h présentant un dispositif de chauffage 46 à résistance électrique disposé autour pour chauffer le  
5 lit B du générateur à la température de réaction désirée ; par exemple comme décrit ci-dessus. Le boîtier 30h comprend une zone annulaire 30f formant une bride s'étendant latéralement au niveau d'une extrémité inférieure pour reposer sur une embase 35 du générateur  
10 avec un joint torique 33 entre elles. La bride 30f qui repose sur l'embase 35 définit la jonction 30c. La bride 30f incorpore un passage annulaire 30p à travers lequel un fluide de refroidissement (par exemple, de l'eau) est amené à passer pendant le fonctionnement du générateur  
15 pour refroidir la bride et maintenir sa température dans la gamme d'environ 40 à environ 100 degrés C dans des buts d'illustration mais non pas de limitation. Le refroidissement de la bride 30f pendant le fonctionnement du générateur 30 diminue la déformation de la bride 30f à  
20 la température élevée du boîtier 30h pendant le fonctionnement du générateur, et diminue l'oxydation du joint torique.

Le joint torique 33 est comprimé entre la zone de la bride refroidie 30f et la bride 35f de l'embase 35 du  
25 générateur pour créer un joint intermédiaire étanche à l'air. Le joint torique comprend une matière polymère fluoroélastomère résistant aux acides qui ne libère pas dans le générateur 30 du carbone, du soufre ni d'autres éléments égarés indésirables, lesquels pourraient  
30 affecter de manière nuisible le revêtement formé sur les substrats SB. Un joint torique 33 approprié est disponible dans le commerce en tant que joint torique Viton chez Dupont Dow Elastomers, Wilmington, Delaware, USA. Il est possible de prévoir plus d'un joint torique  
35 33 entre la zone de la bride 30f et l'embase 35.

Le raccord d'entrée 30a prévu sur l'embase 35 et le raccord de sortie 30b prévu sur le boîtier 30h du

générateur 30 comprennent des raccords du type à jeu nul disponibles dans le commerce qui assurent des surfaces d'étanchéité en arêtes de couteau (non représentées) qui pénètrent dans un joint annulaire en nickel (non représenté) pour créer un joint étanche à l'air. Des raccords appropriés 30a, 30b du type à jeu nul utilisables dans la mise en pratique de l'invention sont disponibles chez Swagelok Corporation, Solon, Ohio, USA en tant que joint métallique de type "face seal".

10 Le lit B de pastilles est disposé sur une plaque perforée 37 de répartition des gaz qui est mise en place davantage à l'aval de la zone de la bride 30f, à savoir à l'aval dans la direction d'écoulement des gaz dans le générateur, de manière ainsi à réduire l'entrée de  
15 chaleur vers la zone de la bride 30f et du joint torique 33. Dans le passé, comme décrit dans les brevets US 5 407 704 et 5 264 245, la plaque 37 était mise en place au niveau de la zone de la bride 30f en présentant un joint de type particulier qui émettait du carbone et du  
20 soufre dans le générateur. La plaque 37 est chauffée par contact avec le lit B des pastilles se trouvant dans le générateur et par proximité vis-à-vis du radiateur 46 de telle manière que le fait de mettre en place plus loin la plaque 37 par rapport à la bride 30f réduit l'entrée de  
25 chaleur vers la zone de la bride 30f et du joint torique 33. Un exemple d'espacement de la plaque 37 de répartition des gaz par rapport à la zone de la bride 30f est d'au moins 2,5 cm pour des buts d'illustration mais non pas de limitation.

30 La réduction des fuites d'air dans les générateurs 30 au niveau de la bride 30f et du raccord 30a limite l'oxydation du lit B formant charge de pastilles. Ainsi, l'efficiencia d'utilisation des différentes charges de pastilles est augmentée. Par exemple, l'efficiencia  
35 d'utilisation de la charge des pastilles d'hafnium dans le générateur #3 a été augmentée de moins de 5 % à plus de 98 % en empêchant des fuites d'air dans le troisième

générateur 30. La réduction des fuites d'air dans le conduit des gaz de revêtement au niveau du raccord 30b empêche l'oxydation des halogénures élémentaires réactifs sortant du générateur et améliore ainsi la régulation de la composition de revêtement.

Un système de répartition des gaz de revêtement de type perfectionné est créé pour assurer une température plus uniforme des gaz de revêtement dans les zones de revêtement 24a, 24b, 24c de la chambre de revêtement 20. En particulier, les éléments constitutifs des gaz de revêtement (par exemple  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$  et les gaz de support) sont transportés vers le conduit d'entrée 22 qui définit un collecteur de gaz 50 qui est placé au-dessus et en amont de la chambre de revêtement 20 dans la cornue 12 et communique avec un conduit vertical 52 de préchauffage des gaz de revêtement à l'intérieur du conduit 18 de préchauffage et de répartition des gaz de revêtement de telle manière que le courant ST des gaz de revêtement (comprenant les éléments constitutifs des gaz de revêtement) pénétrant dans le conduit d'entrée 22 s'écoule à travers le collecteur 50 et descende dans le conduit de préchauffage 52 jusqu'à la zone de revêtement 24c la plus basse de la chambre de revêtement 20 pour revenir dans l'espace annulaire entre les conduits 18 et 52 d'une manière telle que le courant ST des gaz de revêtement soit préchauffé avant de pénétrer dans les zones de revêtement 24a, 24b, 24c par l'intermédiaire du conduit 18. Le collecteur 50 incorpore un dispositif de chauffage 54, tel qu'un radiateur allongé à résistance électrique, suspendu à l'intérieur de telle manière que le courant ST des gaz s'écoule autour du dispositif de chauffage 54 pour chauffer le courant ST de gaz. Un radiateur approprié à résistance électrique qui peut être placé dans le collecteur 50 est disponible dans le commerce en tant que Firerod Cartridge chez Watlow Corporation, St. Louis, Missouri, USA, bien qu'il soit possible d'utiliser à cette fin d'autres dispositifs de

chauffage. Le dispositif de chauffage 54 peut être suspendu sur la longueur du collecteur 50 à l'aide d'une liaison de compression à verrouillage par balancement 55 de type traditionnel.

5 Le conduit d'entrée 22 communique avec le conduit de préchauffage 52 qui se trouve à l'intérieur du conduit ou du tuyau 18 de préchauffage et de répartition des gaz de revêtement. Le conduit 22 et les conduits 18, 52 sont reliés par une liaison à raccord 57 du type "raccord-  
10 union".

Le conduit 52 s'étend axialement à travers et sur la longueur de la cornue 12 par l'intermédiaire des zones de revêtement 24a, 24, 24c disposées sur la longueur de la chambre de revêtement 20 vers la zone de revêtement  
15 24c la plus inférieure où le conduit 52 incorpore une ouverture inférieure 52a de décharge des gaz pour décharger le courant ST des gaz de revêtement dans l'espace annulaire entre le conduit ou le tuyau 18 de préchauffage et de répartition des gaz et le conduit de  
20 préchauffage 52 en vue d'un écoulement ascendant dans l'espace annulaire vers les zones de revêtement, comme illustré par les flèches.

Pour des buts d'illustration mais non pas de limitation, le courant ST de gaz de revêtement qui est  
25 décrit ci-dessus (par exemple  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$  et les gaz de support) peut être préchauffé à une température de gaz supérieure à 100 degrés C à l'aide du dispositif de chauffage 54 prévu dans le collecteur 50 et du chauffage assuré par l'écoulement du courant à travers les conduits  
30 18, 52 de la manière décrite ci-dessus lorsque la chambre de revêtement 20 se trouve à une température de 1080 degrés C.

Des boucliers thermiques rayonnants 70 sont prévus au-dessus des zones de revêtement 24a, 24b, 24c afin de  
35 réduire les pertes thermiques en provenance de la partie supérieure de la chambre de revêtement 20. Les boucliers thermiques 70 sont composés de plaques d'acier inoxydable

reliées en parallèle, tel qu'illustré au-dessus de la chambre de revêtement 20, pour réfléchir le rayonnement d'énergie thermique en retour vers la chambre de revêtement 20. Les boucliers thermiques 70 présentent des  
5 pieds 70a écartées circonférentiellement autour de leurs périphéries de telle manière que les plaques 70 peuvent être empilées l'une sur l'autre sur le plateau supérieur 28. Il est possible d'utiliser de tels boucliers thermiques rayonnants 70 au lieu des écrans absorbeurs  
10 décrits dans le brevet US 5 407 704.

Le préchauffage du courant ST de gaz de revêtement qui utilise le dispositif de chauffage 54 prévu dans le collecteur 50 et qui utilise le chauffage assuré par l'écoulement du courant à travers les conduits 18, 52 de  
15 la manière décrite ci-dessus ainsi que la réduction des pertes thermiques par rayonnement en provenance de la chambre de revêtement 20 à l'aide des boucliers 70 améliorent l'uniformité de la température des gaz de revêtement dans les zones de revêtement 24a, 24b, 24c de  
20 manière à réduire considérablement les variations d'épaisseur du revêtement sur les substrats SB d'une zone de revêtement à la suivante. Ainsi, le courant ST des gaz de revêtement est chauffé de manière davantage uniforme dans la cornue 12 à la température de dépôt de revêtement  
25 souhaitée avant d'être dirigé dans les zones de revêtement 24a, 24b, 24c. Pour des buts d'illustration mais non pas de limitation, un gradient de température du courant des gaz de revêtement d'une valeur de seulement 10 degrés C sur la longueur de la chambre de revêtement  
30 peut être assuré ce qui s'oppose au gradient de température de 200 degrés C expérimenté dans l'appareil de dépôt en phase gazeuse par processus chimique du type illustré dans les brevets US 5 407 704 et 5 264 245.

Une fois que le courant ST de gaz de revêtement a  
35 atteint une réaction ou une température de revêtement désirée, un système de répartition de revêtement de type perfectionné assure une répartition plus uniforme du

courant des gaz de revêtement préchauffés entre les zones de revêtement 24a, 24b, 24c prévues dans la chambre de revêtement 20.

En particulier, le conduit de préchauffage et de  
5 répartition 18 s'étend axialement à travers les plateaux annulaires 28 de support des substrats qui définissent entre eux les zones de revêtement annulaires distinctes 24a, 24b, 24c autour du tuyau ou conduit 18. Le tuyau ou conduit 18 incorpore, en un point milieu de la hauteur de  
10 chaque zone de revêtement 24a, 24b, 24c, une pluralité de trous ou d'ouvertures 62 de décharge de gaz écartés circonférentiellement les uns par rapport aux autres afin de décharger le courant ST de gaz de revêtement préchauffé vers chaque zone de revêtement. Le nombre des  
15 ouvertures 62 au niveau de chaque zone de revêtement peut être modifié selon les besoins. Pour un diamètre de conduit 18 de 3,75 cm et un écartement axial de 15 cm entre les plateaux 28, il est possible de prévoir dans le conduit 18 au moins trois ouvertures 62. La surface des  
20 ouvertures 62 (par exemple, le nombre de trous) au niveau des zones de revêtement 24a, 24b, 24c est systématiquement amenée à varier pour assurer un écoulement égal des gaz de revêtement du conduit 18 vers chaque zone de revêtement. De manière typique, le nombre  
25 des ouvertures 62 au niveau de la zone de revêtement 24a est plus grand que celui au niveau de la zone de revêtement 24b, et le nombre des trous 62 au niveau de la zone de revêtement 24b est plus grand que celui au niveau de la zone de revêtement 24c. A titre d'exemple  
30 seulement, le nombre des trous au niveau de la zone de revêtement 24a peut être de 10, le nombre de trous au niveau de la zone de revêtement 24b peut être de 8, et le nombre de trous au niveau de la zone de revêtement 24c peut être de 6.

35 Le conduit 52 incorpore également une ou plusieurs ouvertures de soutirage 52b au-dessus de l'ouverture inférieure primaire 52a de décharge des gaz de revêtement

de manière à décharger les gaz de revêtement sur la longueur du conduit 52. À titre d'exemple, une ouverture de soutirage 52b est située au niveau de la zone de revêtement 24b, et une ouverture de soutirage 52b est  
5 située au niveau de la zone de revêtement 24c pour aider à assurer un écoulement généralement égal des gaz de revêtement entre les zones de revêtement 24a, 24b, 24c. Bien qu'une seule ouverture de soutirage 52b ait été à cette fin montrée au niveau de chaque zone de revêtement  
10 24b et 24c dans la partie supérieure de chaque zone de revêtement 24b, 24c, il est possible de prévoir plus d'une ouverture de soutirage au niveau du même emplacement ou d'emplacements différents de la zone de revêtement 24a, 24b, 24c, selon les besoins, afin  
15 d'égaliser de manière générale l'écoulement des gaz de revêtement entre les zones de revêtement 24a, 24b, 24c. Les gaz de revêtement déchargés des ouvertures de soutirage 52b s'écoulent alors de manière ascendante dans le conduit 18. Il est alors possible de prévoir des  
20 ouvertures de soutirage 52b présentant chacune un diamètre de 0,3 cm en vue d'une utilisation avec des conduits 18, 52 présentant les dimensions indiquées précédemment.

Les plateaux annulaires 28 sont écartés axialement  
25 l'un de l'autre à proximité de leur circonférence interne par des parois internes annulaires verticales formant écarteur 64 et à proximité de leur circonférence externe par des déflecteurs perforés externes verticaux 66. Les parois 64 formant écarteur sont mises en place  
30 symétriquement autour du tuyau ou conduit 18 à l'aide de bagues de retenue 67 soudées ou autrement prévues sur les plateaux 28. Les plateaux 28 comprennent un trou central 28a présentant un diamètre interne à peu près égal au diamètre externe du tuyau ou conduit 18 pour recevoir  
35 celui-ci de manière que les plateaux 28 soient disposés symétriquement autour du tuyau ou conduit 26. Les plateaux 28, les parois formant écarteur 64 et les

défecteurs 66 sont empilés l'un au dessus de l'autre et portés par une bride latérale la plus basse 18a du tuyau ou conduit 18. Le tuyau ou conduit de répartition de gaz 18, les plateaux 28, les parois formant écarteur 64 et les défauteurs 66 sont ainsi disposés dans des positions fixes symétriques autour de l'axe longitudinal central de la chambre de revêtement 20.

Les parois 64 formant écarteur délimitent un collecteur de gaz annulaire 68 au niveau de chaque zone de revêtement 24a, 24b, 24c entre le tuyau ou conduit 18 et les parois 64. Chaque paroi formant écarteur 64 s'oppose ou fait face aux ouvertures de décharge de gaz 62 du tuyau ou conduit 18 au niveau de cette zone de revêtement. Chaque paroi formant écarteur 64 incorpore de premier et second jeux d'ouvertures 65 d'écoulement de gaz espacée circonférentiellement l'une de l'autre et située à égale distance au-dessus et en dessous des ouvertures 62 prévues dans le tuyau ou conduit 18. Chaque paroi formant écarteur 64 présente ainsi une pluralité d'ouvertures d'écoulement de gaz 65 qui sont hors d'alignement avec les ouvertures de décharge de gaz 62 au niveau de chaque zone de revêtement de telle manière qu'il n'existe aucun alignement du trajet d'écoulement des gaz depuis les ouvertures de décharge de gaz 62 jusqu'aux ouvertures d'écoulement de gaz 65 au niveau de chaque zone de revêtement.

Pour des buts d'illustration mais non pas de limitation, 48 ouvertures d'écoulement de gaz 65 présentant un diamètre de 0,6 cm peuvent être prévues dans chaque paroi 64 au niveau de chaque zone de revêtement 24a, 24b, 24c lorsque le conduit 18 comprend des ouvertures 62 dont le nombre et les diamètres sont comme décrits ci-dessus. La mise en place des ouvertures 62 du tuyau ou du conduit de répartition des gaz 18 à mi-chemin entre les jeux d'ouvertures 65 empêche à des jets de gaz de passer directement au travers de chaque zone de revêtement. De même, la déviation des gaz de revêtement

hors de l'intérieur de la paroi 64 au niveau de chaque zone de revêtement produit un écoulement plus uniforme des gaz autour de la circonférence de chaque zone de revêtement 24a, 24b, 24c.

5 Le système ci-dessus de répartition des gaz assure un écoulement uniforme et répétitif des gaz vers les zones de revêtement 24a, 24b, 24c afin d'améliorer l'uniformité de la composition et de la microstructure du revêtement entre les substrats SB prévus sur le même  
10 plateau 28 et entre les substrats prévus dans différentes zones de revêtement.

Une fois que le courant ST des gaz de revêtement s'est écoulé sur les substrats SB prévus sur les plateaux 28 au niveau de chaque zone de revêtement 24a, 24b, 24c,  
15 encore un autre mode de réalisation de la présente invention crée un système d'échappement des gaz usés de type perfectionné permettant d'assurer moins d'interaction entre l'écoulement des gaz de revêtement d'entrée vers chaque zone de revêtement 24a, 24b, 24c et  
20 l'écoulement des gaz d'échappement à partir de chaque zone de revêtement de manière à assurer un motif d'écoulement davantage uniforme des gaz de revêtement dans les zones de revêtement.

En particulier, on prévoit des déflecteurs  
25 tubulaires perforés 66 entre les plateaux 28 au niveau de leurs circonférences externes comme montré aux figures 1 et 2. Les déflecteurs tubulaires 66 sont réalisés en superalliage à base de nickel IN-600 et incorporent des motifs d'ouvertures d'échappement 66a à travers lesquels  
30 s'échappe le gaz usé sortant des zones de revêtement 24a, 24b, 24c. Le motif des ouvertures 66a ainsi que leur nombre et leur dimension (par exemple leur diamètre) peut être sélectionné pour assurer un motif d'écoulement plus ou moins uniforme des gaz au niveau de chaque zone de  
35 revêtement 24a, 24b, 24c. Pour des buts d'illustration mais non pas de limitation, un motif approprié pour les ouvertures 66a est montré à la figure 1 dans laquelle

chaque déflecteur 66 incorpore 90 ouvertures 66a avec  
chaque ouverture présentant un diamètre de 0,9 cm. Il est  
possible d'utiliser de tels déflecteurs 66 avec les  
diamètres et le nombre des ouvertures 62 prévues sur le  
5 tuyau ou conduit 18 et des ouvertures 65 prévues sur les  
parois formant écarteur 64 décrites ci-dessus pour  
assurer un motif davantage uniforme de l'écoulement des  
gaz depuis la circonférence interne jusqu'à la  
circonférence externe de chaque zone de revêtement 24a,  
10 24b, 24c pour à son tour améliorer l'uniformité de la  
composition et de la microstructure du revêtement  
d'aluminide de diffusion (ou d'un autre revêtement) formé  
sur les substrats SB.

Le gaz usé s'échappant des ouvertures 66a des  
15 déflecteurs s'écoule vers un tube ou conduit  
d'échappement 80 qui communique avec l'équipement de  
traitement des gaz d'échappement décrit dans le brevet US  
6 143 361 auquel il est alors possible de se référer.  
L'écoulement à contrecourant des gaz d'échappement à  
20 l'extérieur du conduit d'entrée 22 aide à préchauffer les  
gaz de revêtement qui s'écoulent à travers ce conduit par  
l'intermédiaire d'un échange thermique entre les gaz  
d'échappement et les gaz de revêtement dans le conduit  
22.

REVENDICATIONS

1. Générateur d'halogénure métallique gazeux,  
5 caractérisé en ce qu'il comprend une embase, un boîtier  
présentant une charge métallique pour réaction avec un  
halogénure gazeux afin de produire un halogénure  
métallique gazeux, ledit boîtier présentant une zone  
10 disposée sur ladite embase, un joint étanche à l'air  
comprenant une matière polymère disposée entre ladite  
zone et ladite embase, ladite zone présentant un passage  
de fluide pour son refroidissement, ainsi qu'un  
dispositif de chauffage pour chauffer la matière  
métallique à une température de réaction.

15 2. Générateur selon la revendication 1, caractérisé  
en ce que ladite zone comprend une zone formant bride  
s'étendant latéralement à une extrémité dudit boîtier.

3. Générateur selon la revendication 1, caractérisé  
en ce que ledit joint est un joint torique.

20 4. Générateur selon la revendication 1, caractérisé  
en ce que ledit joint comprend une matière polymère  
résistant aux acides.

5. Générateur selon la revendication 1, caractérisé  
en ce qu'il comprend un raccord d'entrée sur ladite  
25 embase et un raccord de sortie sur ledit boîtier, ledit  
raccord d'entrée et ledit raccord de sortie étant du type  
à jeu nul.

6. Générateur selon la revendication 1, caractérisé  
en ce qu'il comprend une plaque perforée de répartition  
30 des gaz sur laquelle est disposée ladite matière  
métallique, ladite plaque étant disposée dans le boîtier  
à l'aval de ladite bride dans la direction d'écoulement  
de l'halogénure gazeux dans le générateur.

7. Procédé de réduction des fuites d'air dans un  
35 générateur d'halogénure métallique gazeux, caractérisé en  
ce qu'il comprend les étapes consistant à créer un joint  
comprenant une matière polymère entre un boîtier et une

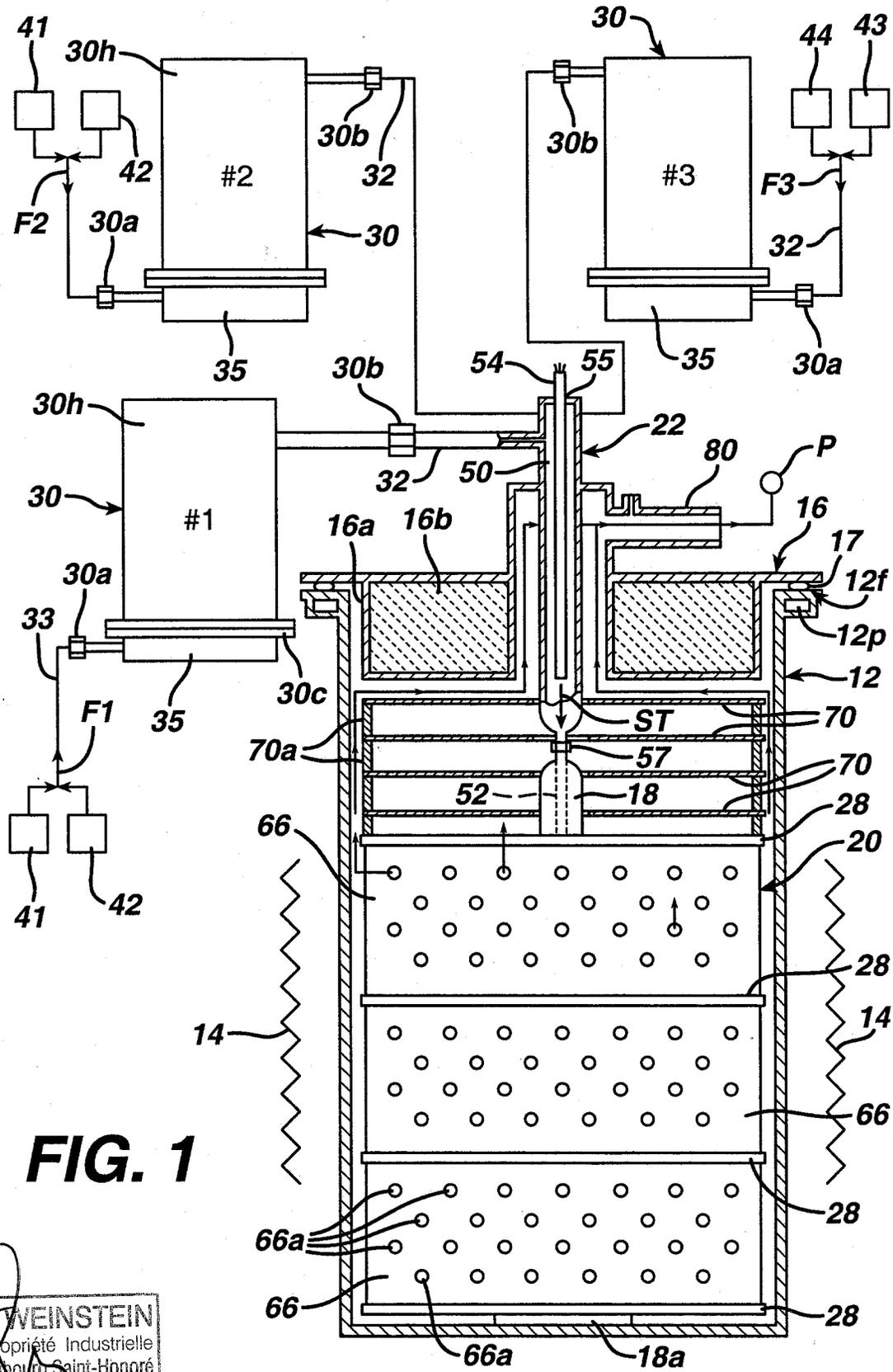
embase pour ledit générateur, chauffer une charge métallique dans ledit boîtier, faire s'écouler un halogénure gazeux sur ladite matière métallique chauffée afin d'effectuer une réaction permettant de former un halogénure métallique gazeux, et refroidir une zone dudit boîtier à proximité dudit joint.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit joint comprend un joint torique disposé entre ledit boîtier et ladite embase.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend le fait de relier un raccord d'entrée prévu sur ladite embase à une source d'halogénure gazeux en utilisant un raccord du type à jeu nul.

10. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend le fait de relier un raccord de sortie prévu sur ledit boîtier à un conduit de sortie en utilisant un raccord du type à jeu nul.

11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite charge métallique est disposée sur un plateau perforé de répartition des gaz, cette plaque étant disposée dans ledit boîtier à l'aval du joint.

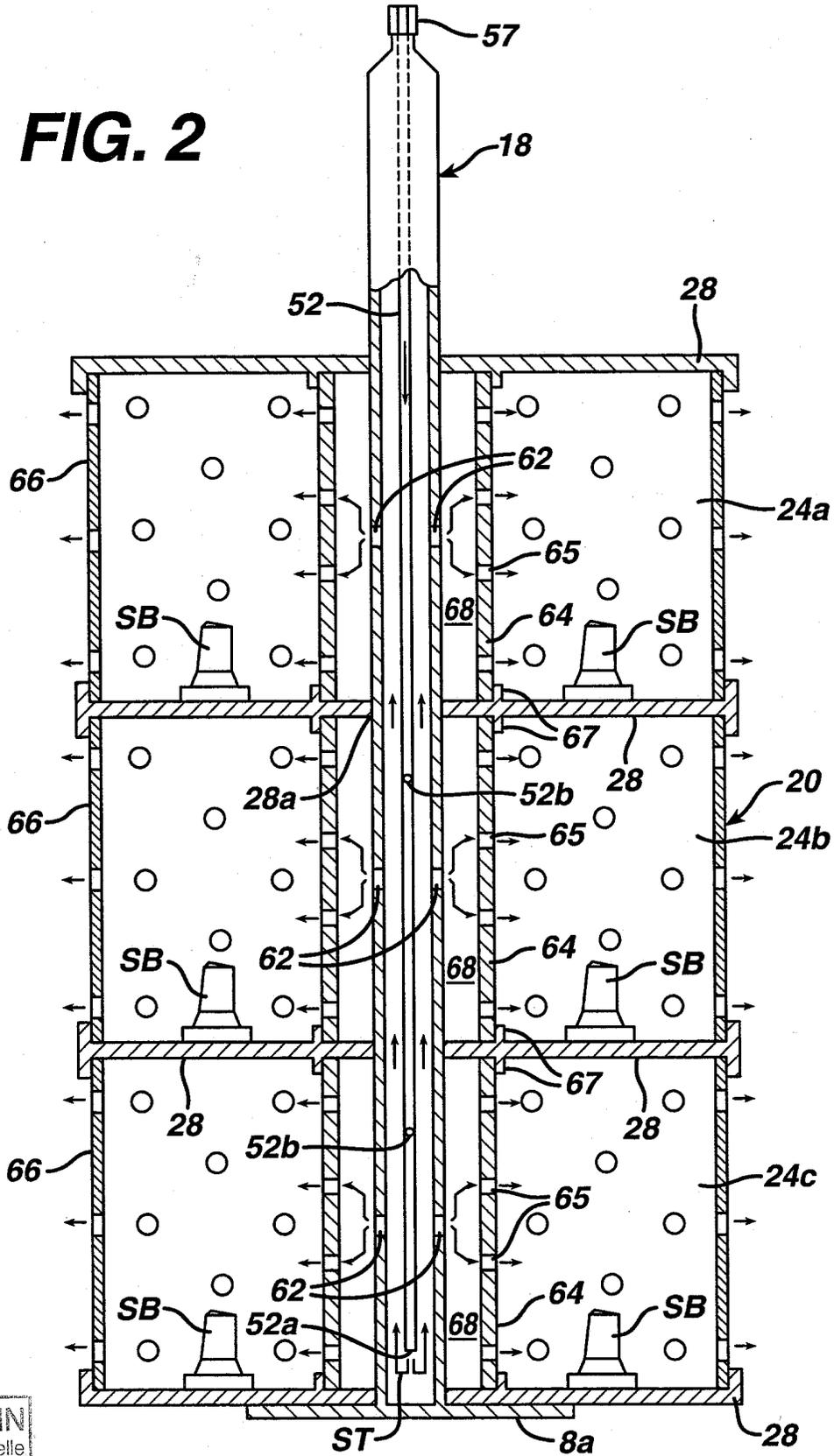


**FIG. 1**

**CABINET WEINSTEIN**  
 Conseils en Propriété Industrielle  
 56 A, rue du Faubourg Saint-Honoré  
 75008 PARIS

ORIGINAL

**FIG. 2**



**CABINET WEINSTEIN**  
Conseils en Propriété Industrielle  
56 A, rue du Faubourg Saint-Honoré  
75008 PARIS

