

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 septembre 2012 (20.09.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/123389 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
B22F 9/06 (2006.01) *C22C 45/00* (2006.01)
B22F 9/08 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/054207
- (22) Date de dépôt international :
12 mars 2012 (12.03.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1152048 14 mars 2011 (14.03.2011) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **UNIVERSITE JOSEPH FOURIER** [FR/FR]; 621 Avenue Centrale - Domaine Universitaire, F-38400 Saint Martin d'Hères (FR). **INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE** [FR/FR]; 46, avenue Félix Viallet, F-38031 Grenoble Cedex (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA**

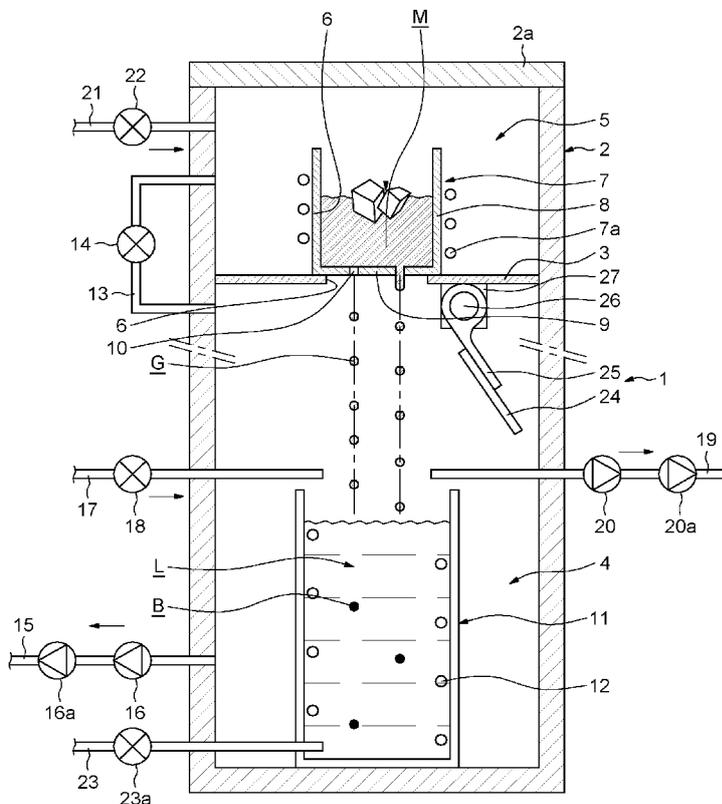
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

- (72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GRAVIER, Sébastien** [FR/FR]; 56 rue de la République, F-38320 Vizille (FR). **KAPELSKI, Georges** [FR/FR]; 78 chemin de la Croze, F-38410 Vaulnaveys Le Haut (FR). **BLANDIN, Jean-Jacques** [FR/FR]; La Bourdhuire, F-38190 Champ près Frogès (FR). **JOSSEROND, Charles** [FR/FR]; 25 Avenue Aristide Bergès Lancey, F-38190 Villard-Bonnot (FR).
- (74) Mandataire : **CASALONGA, Axel**; Bureau D.A. Casalonga & Josse, 8 Avenue Percier, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD AND DEVICE FOR FORMING METALLIC-GLASS BEADS

(54) Titre : PROCÉDÉ ET DISPOSITIF POUR LA FORMATION DE BILLES DE VERRE MÉTALLIQUE



(57) Abstract : The invention relates to a method and a device for forming metallic-glass beads from a metal alloy. The metal alloy, heated in a crucible (7) to a temperature at least equal to the melting point thereof, is extruded through at least one extrusion hole (10) provided in the lower portion of the crucible, so as to flow downward and form a series of separate drops (G) of melted metal alloy, said drops of melted metal alloy entering a cooling liquid (L) so as to solidify, thereby forming metallic-glass beads (B).

(57) Abrégé : Procédé et dispositif de formation de billes de verre métallique à partir d'un alliage métallique. L'alliage métallique, chauffé dans un creuset (7) à une température au moins égale à sa température de fusion, est extrudé au travers d'au moins un orifice d'extrusion (10) aménagé à la partie inférieure du creuset pour s'écouler vers le bas et former des gouttes séparées et successives (G) d'alliage métallique en fusion, ces gouttes d'alliage métallique en fusion pénétrant dans un liquide de refroidissement (L) pour se solidifier en formant des billes de verre métallique (B).

WO 2012/123389 A1

KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

Procédé et dispositif pour la formation de billes de verre métallique

5 La présente invention concerne le domaine de la fabrication de verres métalliques, appelés aussi alliages ou métaux amorphes ou vitreux.

10 On connaît des procédés et des dispositifs dans lesquels des métaux sont chauffés dans un creuset puis extrudés au travers d'orifices d'extrusion sous la forme de gouttes séparées et successives en fusion qui pénètrent dans un liquide de refroidissement pour se solidifier en formant des particules ou des billes métalliques. De tels procédés et dispositifs sont décrits dans les brevets FR 2 118 707, US 3 206 799, US 3 019 485, US 2 919 471, US 2 595 780 et EP 136 866.

15 Ces procédés et des dispositifs ne sont cependant pas du tout adaptés pour la formation de billes de verre métallique.

 Les verres métalliques sont des matériaux récents, qui sont classiquement obtenus par un refroidissement rapide d'un alliage métallique en fusion.

20 La structure amorphe de ces verres métalliques leur confère des propriétés intéressantes : une très grande résistance mécanique, une grande capacité de déformation élastique, une résistance élevée à la corrosion et à l'abrasion. On connaît plus particulièrement des verres métalliques à base de zirconium (Zr), à base de magnésium (Mg), à
25 base de fer (Fe).

 On sait aujourd'hui obtenir des verres métalliques par atomisation, sous forme de poudres amorphes dont les particules présentent généralement des tailles classiquement comprises entre 10 microns et 100 microns et qui peuvent atteindre quelques millimètres
30 dans le cas d'une atomisation à l'eau. On observe cependant, dans ces techniques, une disparité dimensionnelle des poudres obtenues, ce qui nécessite un tamisage pour obtenir une gamme de tailles souhaitées.

 On sait également obtenir des verres métalliques en faisant couler un alliage métallique liquide sur une surface refroidie, par
35 exemple sur une roue refroidie, sur une plaque refroidie ou dans un

moule refroidi, pour provoquer une solidification rapide de l'alliage liquide.

Par exemple, il est connu de réaliser ainsi des rubans, des fils de verres métalliques ou des plaques de verres métalliques. Cependant, la fabrication de pièces de l'ordre du millimètre cube (mm^3), à partir de telles plaques, rubans ou fils pose de réelles difficultés qui sont dues au fait que les verres métalliques sont difficilement usinables.

D'une manière générale, l'obtention de pièces de volumes déterminés, par exemple de l'ordre du millimètre cube (mm^3), pose actuellement de réelles difficultés, notamment si l'on veut éviter les pertes de matières issues d'un tamisage ou d'une phase d'usinage.

Il est proposé un procédé de formation de billes de verre métallique à partir d'un alliage métallique.

Ce procédé est tel que l'alliage métallique, chauffé dans un creuset à une température au moins égale à sa température de fusion, est extrudé au travers d'au moins un orifice d'extrusion aménagé à la partie inférieure du creuset pour s'écouler vers le bas et former des gouttes séparées et successives d'alliage métallique en fusion et dans lequel les gouttes d'alliage métallique en fusion pénètrent dans un liquide de refroidissement qui est contenu dans un récipient et dont la surface est à distance dudit orifice d'extrusion, pour se solidifier en formant des billes de verre métallique.

Le creuset et le récipient étant disposés dans une enceinte fermée, le liquide de refroidissement est introduit dans le récipient après au moins une aspiration de l'air contenu dans l'enceinte suivie d'une introduction dans l'enceinte d'un gaz inerte vis-à-vis de l'alliage métallique.

Ainsi, il est possible d'obtenir des billes de verre métallique de grande qualité et dont les volumes et formes peuvent être approximativement calibrés par l'orifice d'extrusion du creuset, du fait que les gouttes de l'alliage métallique en fusion se détachent sous l'effet de la gravité et par rupture des effets de capillarité.

L'extrusion peut être réalisée en appliquant une surpression sur la surface de l'alliage métallique en fusion dans le creuset, par rapport

à la pression régnant au-dessus de la surface du liquide de refroidissement.

Le liquide de refroidissement peut être inerte vis-à-vis de l'alliage métallique.

5 Le liquide de refroidissement peut être refroidi.

Un gaz inerte vis-à-vis de l'alliage métallique peut circuler dans l'espace entre le creuset et la surface du liquide de refroidissement.

10 Il est également proposé un dispositif pour la formation de billes de verre métallique à partir d'un alliage métallique.

Ce dispositif peut comprendre une enceinte apte à être fermée ; un creuset apte à recevoir l'alliage métallique et dont le fond présente au moins un orifice traversant d'extrusion ; un moyen de chauffage pour chauffer l'alliage dans le creuset à une température au moins égale à sa température de fusion ; et un récipient disposé dans l'enceinte, apte à contenir un liquide de refroidissement placé au-dessous et à distance dudit orifice traversant du creuset, un moyen d'introduction d'un gaz inerte vis-à-vis de l'alliage métallique dans l'enceinte ; et un moyen d'introduction du liquide de refroidissement dans le récipient (11).

20 La distance entre l'orifice traversant d'extrusion du creuset et la surface du liquide de refroidissement peut être telle que l'alliage liquide s'écoulant vers le bas depuis l'orifice du creuset forme des gouttes d'alliage séparées et successives et que ces gouttes d'alliage, à l'état liquide, pénètrent dans le liquide de refroidissement et sont, dans ce liquide, refroidies pour former des billes de verre métallique.

25 Un moyen d'extrusion peut être prévu pour extruder l'alliage liquide au travers dudit orifice traversant du creuset.

30 Le moyen d'extrusion peut comprendre une source de gaz inerte apte à créer une surpression sur la surface de l'alliage métallique en fusion dans le creuset, par rapport à la pression régnant au-dessus de la surface du liquide de refroidissement.

Le dispositif peut comprendre une chambre inférieure et une chambre supérieure séparée par une paroi de séparation portant le

creuset et pourvue d'un passage traversant découvrant ledit orifice, le récipient étant dans la chambre inférieure et étant placé au-dessous du fond du creuset.

5 Une pompe à vide peut être reliée à la chambre inférieure et à la chambre supérieure.

Un moyen peut être prévu pour faire circuler le gaz inerte dans la chambre inférieure.

Une source de gaz peut être reliée à la chambre supérieure.

10 Le dispositif peut comprendre un obturateur mobile entre une position d'obturation dans laquelle il obstrue ledit orifice traversant d'extrusion et une position écartée dans laquelle ledit orifice traversant d'extrusion est libéré et dans laquelle il est écarté latéralement par rapport au chemin des gouttes d'alliage.

15 Un dispositif pour la formation de billes de verre métallique va maintenant être décrit à titre d'exemple non limitatif, illustré sur la figure unique annexée.

20 Un dispositif 1, pour la formation de billes de verre métallique à partir d'un alliage métallique, représenté sur cette figure, comprend une enceinte verticale 2, par exemple parallélépipédique ou cylindrique, qui est munie, de préférence par une liaison étanche, d'une paroi intérieure horizontale 3 qui la divise en une chambre inférieure 4 et une chambre supérieure 5, cette paroi intérieure présentant un passage 6, par exemple central. L'enceinte 2 peut
25 comprendre un couvercle supérieur 2a d'accès à la chambre supérieure 5.

30 Le dispositif 1 comprend un creuset 7, ouvert dans la chambre supérieure 5, disposé par exemple selon l'axe vertical de l'enceinte 2 et qui présente une paroi périphérique verticale 8, par exemple cylindrique, et un fond 9, par exemple plat et disposé horizontalement. Selon l'exemple représenté, la périphérie du fond 9 est posée et fixée de préférence de façon étanche sur le bord de la paroi intérieure 3 entourant le passage 6. Ainsi, la chambre inférieure 4 et la chambre supérieure 5 sont séparées par la paroi intérieure 3 et par le fond 9 du creuset 7, la paroi périphérique verticale 8 s'étendant dans la chambre

supérieure 5. Selon une variante de réalisation, la paroi périphérique verticale 8 du creuset 7 pourrait traverser le passage 6 de la paroi intérieure horizontale 3 et être fixée, de préférence de façon étanche, au bord de ce passage 6.

5 Le creuset 7 peut être par exemple en quartz, en graphite ou en nitrure de bore.

Le fond 9 du creuset 7 présente par exemple une pluralité d'orifices traversants calibrés 10, par exemple cylindriques.

10 Le dispositif 1 comprend également un organe de chauffage 7a, par exemple par induction, qui est placé à proximité de la paroi périphérique 8 du creuset 7 et donc dans la chambre supérieure 5.

15 Le creuset 7 est destiné à recevoir un alliage métallique M qui sous l'effet de l'organe de chauffage 7a, peut être chauffé. La partie supérieure de l'enceinte 2 est adaptée de façon à pouvoir charger de façon continue ou discontinue le creuset 7 en alliage métallique solide.

Le dispositif 1 comprend un récipient 11 qui est installé dans la partie inférieure de la chambre inférieure 4 et qui est ouvert dans cette chambre inférieure 4, au-dessous et à distance du fond 9 du creuset 7.

20 Le récipient 11 est destiné à recevoir un liquide de refroidissement L, qui peut être régulé en température par un organe de refroidissement 12. Cet organe de régulation 12 peut comprendre un serpentín placé à proximité de ou en contact avec la paroi périphérique du récipient 11, à l'intérieur ou l'extérieur de cette paroi, ce serpentín étant relié à une source d'un fluide de régulation par des conduits (non représentés).

25 Le dispositif 1 peut comprendre également un conduit de liaison 13 branché sur l'enceinte, qui relie la chambre inférieure 4 et la chambre supérieure 5 et sur lequel est installée une électrovanne 14.

30 Le dispositif 1 peut comprendre un conduit extérieur 15 branché sur l'enceinte 2, relié à la chambre inférieure 4 et sur lequel sont installées une électrovanne 16 et une pompe à vide 16a.

Le dispositif 1 peut comprendre un conduit extérieur 17 branché sur l'enceinte 2, relié à la chambre inférieure 4 et sur lequel

est installée une électrovanne 18, ce conduit 17 étant relié à une source de gaz sous pression.

Le dispositif 1 peut comprendre un conduit extérieur 19 branché sur l'enceinte 2, relié à la chambre inférieure 4 et sur lequel sont installées une électrovanne 20 et une pompe d'évacuation 20a.

Les conduits 17 et 19 peuvent déboucher dans le voisinage de la partie supérieure du récipient 11.

Le dispositif 1 peut comprendre un conduit extérieur 21 branché sur l'enceinte 2, relié à la chambre supérieure 5 et sur lequel est installée une électrovanne 22, ce conduit étant relié à une source d'un gaz.

Le dispositif 1 peut comprendre un conduit 23 pour le remplissage du récipient 11 du liquide L, relié à une source de liquide et sur lequel est installée une électrovanne 23a.

Le dispositif 1 peut comprendre, dans la chambre inférieure 4, un obturateur mobile 24 se présentant, par exemple, sous la forme d'un plateau mobile entre une position d'obturation, dans laquelle il est en appui contre la face inférieure du fond 9 du creuset 7 et obstrue les orifices d'extrusion 10, et une position écartée, dans laquelle il est situé latéralement à l'espace séparant le fond 9 du creuset 7 et la surface du liquide L. Par exemple, l'obturateur 24 est porté par un bras 25 fixé sur un axe horizontal 26 relié à un moteur d'entraînement 27.

Le dispositif 1 peut fonctionner et être utilisé de la manière suivante.

Ayant ouvert le couvercle 2a de l'enceinte 2, on dépose un alliage métallique M solide dans le creuset 7. Le dispositif 1 pourrait comprendre un chargeur à cet effet.

Cet alliage métallique M peut être à base de zirconium, par exemple un alliage $Zr_{52,5}Cu_{27}Al_{10}Ni_8Ti_{2,5}$ (en pourcentages atomiques), à base de magnésium, par exemple un alliage $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ (en pourcentages atomiques) ou à base d'autres compositions adaptées à la fabrication de verres métalliques.

Ayant remplacé le couvercle 2a de l'enceinte 2 en position fermée, on ouvre l'électrovanne 14 de façon à mettre en communication les chambres 4 et 5.

5 Puis, l'électrovanne 16 étant ouverte, on actionne la pompe à vide 16a de façon à extraire au moins partiellement l'air contenu dans l'enceinte 2. Le vide créé peut être de l'ordre de un à 10^{-7} milli-Bar. Puis, on ferme l'électrovanne 16. Ensuite, en actionnant l'électrovanne 18, on introduit un gaz inerte ou suffisamment inerte vis-à-vis de l'alliage dans l'enceinte 2, jusqu'à rétablir une pression par exemple
10 égale ou voisine de la pression atmosphérique et on ferme l'électrovanne 18.

Les étapes ci-dessus peuvent être répétées si nécessaire pour améliorer la pureté du gaz inerte dans l'enceinte 2.

Le gaz inerte peut, par exemple, être de l'argon.

15 Ensuite, on ouvre l'électrovanne 23a de façon à remplir, au moins partiellement, le récipient 11 d'un liquide de refroidissement L, jusqu'à un niveau adapté situé à distance du fond 9 du creuset 7. Des moyens pourraient être prévus pour compenser l'augmentation de la pression dans la chambre 4, ou l'enceinte 2 au cas où l'électrovanne
20 14 serait fermée ultérieurement, due au volume de liquide de refroidissement L introduit.

La manière de procéder ci-dessus permet d'éviter la vaporisation du liquide de refroidissement au cas où ce dernier aurait été introduit dans le récipient 11 avant la mise sous vide de l'enceinte.

25 Le liquide de refroidissement L peut être un liquide inerte ou suffisamment inerte vis-à-vis de l'alliage métallique M. Par exemple, le liquide de refroidissement L peut être de l'azote liquide, de l'eau, des liquides à base de glycol ou de d'huile.

30 Ensuite, on active l'organe de chauffage par induction 7a de manière à chauffer l'alliage métallique M pour provoquer sa fusion complète dans le creuset 7 et maintenir cette fusion. La température de l'alliage métallique M en fusion peut être égale à approximativement sa température de fusion plus quelques dizaines de degrés, par exemple

environ 20 degrés. Pour l'alliage précité de zirconium, la température à atteindre et à maintenir peut être de 850°C.

Puis, on ferme éventuellement l'électrovanne 14 pour isoler entre elles les chambres 4 et 5.

5 En fonction de la viscosité de l'alliage métallique M en fusion, de sa mouillabilité sur la matière du creuset 7 et des dimensions et de la forme des orifices d'extrusion 10 du fond 9 du creuset 7, les différents cas suivants peuvent être envisagés.

10 Dans le cas où l'alliage métallique M en fusion ne coule pas naturellement au travers des orifices d'extrusion 10, l'obturateur 24 peut être maintenu dans sa position écartée. Par mesure de sécurité, l'obturateur 24 peut néanmoins être amené et maintenu dans sa position d'obturation pendant la phase de fusion.

15 L'opération d'extrusion peut se produire de la manière suivante.

L'obturateur 24 étant dans sa position écartée et l'électrovanne 14 étant fermée, on actionne l'électrovanne 22 de façon à introduire un gaz inerte dans la chambre supérieure 5 et provoquer une surpression dans cette chambre supérieure 5.

20 Cette surpression dans la chambre supérieure 5, par rapport à la pression dans la chambre inférieure 4, agit sur la surface de l'alliage M en fusion dans le creuset 7 et provoque son évacuation par extrusion et son écoulement vers le bas au travers des orifices d'extrusion 10 du fond 9 du creuset 7.

25 Afin d'obtenir un écoulement constant ou quasi constant de l'alliage M en fusion au travers des orifices d'extrusion 10, on peut par exemple réguler le débit du gaz introduit dans la chambre supérieure 5 à une valeur constante.

30 Dans le cas où l'alliage métallique M en fusion est susceptible de couler naturellement au travers des orifices d'extrusion 10, l'obturateur 24 est amené et maintenu dans sa position d'obturation pendant la phase de fusion.

L'opération d'extrusion peut alors se produire de la manière suivante.

On fait passer l'obturateur 24 de sa position d'obturation à sa position écartée et on laisse l'alliage M en fusion s'écouler vers le bas au travers des orifices d'extrusion 10 du fond 9 du creuset 7, naturellement. Néanmoins, par exemple pour l'obtention d'un écoulement constant ou quasi constant, on peut aussi introduire une surpression dans la chambre supérieure 5 comme décrit plus haut.

Pendant l'opération d'extrusion, la pression dans la chambre inférieure 4 peut être maintenue à une valeur constante.

L'extrusion au travers des orifices d'extrusion 10 du fond 9 du creuset 7 engendre dans la chambre inférieure 4, par perlage, la formation de gouttes G d'alliage métallique M en fusion, séparées et successives, qui se détachent sous l'effet de la gravité et par rupture des effets de capillarité, à la sortie des orifices 10 du creuset 7 ou à la suite de la formation de filets d'alliage en fusion.

Les gouttes G ainsi formées tombent et pénètrent dans le liquide de refroidissement L.

La distance entre la surface du liquide de refroidissement L et le fond 9 du creuset 7 est adaptée pour que les gouttes d'alliage métallique soient effectivement en fusion lorsqu'elles pénètrent dans le liquide de refroidissement L, sans que la température régnant dans la chambre inférieure 4 ne change cet état.

Cette distance peut aussi être adaptée pour que les gouttes G prennent une forme sphérique ou proche d'une sphère avant de pénétrer dans le liquide de refroidissement L. Par exemple, cette distance, en fonction de la taille et de la forme à obtenir des gouttes G, peut être comprise entre un centimètre et un mètre.

Le choix du liquide de refroidissement L et sa température sont adaptés pour que, par un refroidissement rapide, les gouttes G se transforment en billes solides B de verre métallique ou d'alliage métallique amorphe, ces billes B se déposant sur le fond du récipient 11. Par exemple, en fonction du liquide de refroidissement L choisi, sa température peut être comprise entre -200°C et 200°C.

La hauteur de chute dans le liquide de refroidissement L est de préférence adaptée pour que cette transformation se produise avant que

les billes B n'atteignent le fond du récipient 11. Dans la mesure où les gouttes G ont une forme sphérique ou proche d'une sphère lorsqu'elles pénètrent dans le liquide de refroidissement L, les billes B de verre métallique obtenues peuvent être sphériques ou proches d'une sphère.

5 Le diamètre des orifices 10 aménagés au travers du fond 9 du creuset 7 peut être compris entre un dixième de millimètre et cinq millimètres. Ce diamètre détermine le diamètre des gouttes G d'alliage en fusion à obtenir, qui lui-même détermine le diamètre des billes B de verre métallique à obtenir. Le diamètre des billes B de verre
10 métallique à obtenir peut être compris entre $1/10^{\text{ème}}$ de millimètre et 5 millimètres.

Pendant l'opération de formation des gouttes G et des billes B, il peut être avantageux d'ouvrir les électrovannes 18 et 20 et d'activer la pompe 20a de façon à introduire du gaz précité dans la chambre
15 inférieure 4 et à l'évacuer, afin d'évacuer les vapeurs produites lors du refroidissement des gouttes G dans le liquide de refroidissement L. Cette circulation de gaz dans la chambre inférieure 4 peut être adaptée pour maintenir une pression constante dans cette chambre inférieure 4.

En outre, l'organe de régulation de température 12 peut être
20 activé de façon à réguler la température du liquide de refroidissement L, par exemple à une valeur constante.

Par exemple lorsque le creuset 7 est vidé, on peut récupérer les billes de verre métallique B obtenues dans le récipient 11.

Les moyens structurels et fonctionnels décrits ci-dessus
25 peuvent permettre d'obtenir des billes de verre métallique B pouvant présenter entre elles une homogénéité de volume et de forme, pouvant en faciliter un usage ultérieur.

Selon une variante de réalisation, en vue d'un fonctionnement en continu, il peut être avantageux d'équiper le dispositif 1 de moyens
30 (non représentés) pour introduire en continu l'alliage métallique M dans le creuset 7 et des moyens (non représentés) de récupération en continu des billes B, sans avoir besoin de renouveler les opérations de pompage et de remplissage par un gaz inerte ou en réduisant le nombre de ces opérations.

En fonction des besoins, l'ordre des étapes décrites plus haut pourrait être différent.

5 Grâce au dispositif 1 décrit ci-dessus et à son mode de fonctionnement, la diminution de volume des gouttes peut être continue alors que l'alliage reste visqueux, de façon à obtenir des billes de verre métallique de bonne sphéricité, pures et homogènes, tout en produisant le refroidissement brutal de l'alliage métallique nécessaire pour la production d'un tel verre métallique.

10 La présente invention ne se limite pas aux exemples ci-dessus décrits. Bien d'autres variantes de réalisation sont possibles, sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation de billes de verre métallique à partir d'un alliage métallique, dans lequel l'alliage métallique, chauffé dans un creuset (7) à une température au moins égale à sa température de fusion, est extrudé au travers d'au moins un orifice d'extrusion (10) aménagé à la partie inférieure du creuset pour s'écouler vers le bas et former des gouttes séparées et successives (G) d'alliage métallique en fusion et dans lequel les gouttes d'alliage métallique en fusion pénètrent dans un liquide de refroidissement (L) qui est contenu dans un récipient et dont la surface est à distance dudit orifice d'extrusion (10), pour se solidifier en formant des billes de verre métallique (B) ; procédé dans lequel le creuset (7) et le récipient (11) sont disposés dans une enceinte fermée (2) et dans lequel le liquide de refroidissement (L) est introduit dans le récipient (11) après au moins une aspiration de l'air contenu dans l'enceinte suivie d'une introduction dans l'enceinte d'un gaz inerte vis-à-vis de l'alliage métallique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'extrusion est réalisée en appliquant une surpression sur la surface de l'alliage métallique en fusion dans le creuset (7), par rapport à la pression régnant au-dessus de la surface du liquide de refroidissement (L).

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel le liquide de refroidissement est inerte vis-à-vis de l'alliage métallique.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le liquide de refroidissement est refroidi.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on fait circuler le gaz inerte vis-à-vis de l'alliage métallique dans l'espace entre le creuset et la surface du liquide de refroidissement.

6. Dispositif pour la formation de billes de verre métallique à partir d'un alliage métallique, comprenant :
une enceinte (2) apte à être fermée ;

- un creuset (7) disposé dans l'enceinte, apte à recevoir l'alliage métallique et dont le fond présente au moins un orifice traversant d'extrusion (10) ;
- 5 un moyen de chauffage (7a) pour chauffer l'alliage dans le creuset à une température au moins égale à sa température de fusion,
- un récipient (11) disposé dans l'enceinte, apte à contenir un liquide de refroidissement placé au-dessous et à distance dudit orifice traversant du creuset,
- 10 un moyen d'introduction d'un gaz inerte vis-à-vis de l'alliage métallique dans l'enceinte ;
- un moyen d'introduction du liquide de refroidissement dans le récipient (11) ;
- la distance entre l'orifice traversant d'extrusion du creuset et la surface du liquide de refroidissement étant telle que l'alliage liquide s'écoulant vers le bas depuis l'orifice (10) du creuset forme des gouttes (G) d'alliage séparées et successives et que ces gouttes d'alliage, à l'état liquide, pénètrent dans le liquide de refroidissement et sont, dans ce liquide, refroidies pour former des billes (B) de verre métallique.
- 20 7. Dispositif selon la revendication 6, comprenant un moyen d'extrusion (22) pour extruder l'alliage liquide au travers dudit orifice traversant du creuset.
8. Dispositif selon la revendication 7, dans lequel le moyen d'extrusion (22) comprend une source de gaz inerte apte à créer une surpression sur la surface de l'alliage métallique en fusion dans le creuset (7), par rapport à la pression régnant au-dessus de la surface du liquide de refroidissement (L).
- 25 9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, comprenant une chambre inférieure (4) et une chambre supérieure (5) séparée par une paroi (3) de séparation portant le creuset (7) et pourvue d'un passage traversant (6) découvrant ledit orifice, le récipient (11) étant dans la chambre inférieure (4) et étant placé au-dessous du fond du creuset.
- 30

10. Dispositif selon la revendication 9, comprenant une pompe à vide (16) reliée à la chambre inférieure et à la chambre supérieure.

11. Dispositif selon la revendication 9, comprenant un moyen (18, 20) pour faire circuler le gaz inerte dans la chambre inférieure.

5 12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, comprenant une source de gaz inerte (22) reliée à la chambre supérieure.

10 13. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, comprenant un obturateur mobile entre une position d'obturation dans laquelle il obstrue ledit orifice traversant d'extrusion et une position écartée dans laquelle ledit orifice traversant d'extrusion est libéré et dans laquelle il est écarté latéralement par rapport au chemin des gouttes (G) d'alliage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B22F9/06 B22F9/08 C22C45/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B22F C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 3 206 799 A (DAVIES ROBERT W ET AL) 21 September 1965 (1965-09-21) column 2, line 25 - column 3, line 69 figures 1-3	6-13 1-5
X A	US 2 595 780 A (DUNLAP JR WILLIAM C) 6 May 1952 (1952-05-06) column 1, line 49 - column 4, line 5 figure 1	6-13 1-5
A	US 3 019 485 A (DIAMOND LAWRENCE H) 6 February 1962 (1962-02-06) the whole document	1-13
A	US 2 919 471 A (HECHINGER CARL J) 5 January 1960 (1960-01-05) the whole document	1-13
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 2 August 2012	Date of mailing of the international search report 22/08/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Heer, Stephan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054207

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 118 707 A5 (GRACE W R LTD) 28 July 1972 (1972-07-28) the whole document	1-13
A	----- EP 0 136 866 A2 (TOSHIBA KK [JP]) 10 April 1985 (1985-04-10) the whole document	1-13
A	----- US 2002/051728 A1 (SATO KOJI [JP] ET AL) 2 May 2002 (2002-05-02) the whole document	1-13
A	----- US 4 904 311 A (KATSUTSUGU KITADA [JP]) 27 February 1990 (1990-02-27) the whole document	1-13
A	----- US 4 670 035 A (LEE MARK C [US] ET AL) 2 June 1987 (1987-06-02) the whole document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/054207

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3206799	A	21-09-1965	NONE	
US 2595780	A	06-05-1952	NONE	
US 3019485	A	06-02-1962	NONE	
US 2919471	A	05-01-1960	NONE	
FR 2118707	A5	28-07-1972	BE 776828 A1	17-04-1972
			CA 1023119 A1	27-12-1977
			DE 2162111 A1	06-07-1972
			FR 2118707 A5	28-07-1972
			IT 944039 B	20-04-1973
			NL 7117247 A	20-06-1972
			US 3719732 A	06-03-1973
EP 0136866	A2	10-04-1985	DE 3485382 D1	06-02-1992
			EP 0136866 A2	10-04-1985
			US 4615846 A	07-10-1986
US 2002051728	A1	02-05-2002	NONE	
US 4904311	A	27-02-1990	JP 1184201 A	21-07-1989
			US 4904311 A	27-02-1990
US 4670035	A	02-06-1987	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/054207

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B22F9/06 B22F9/08 C22C45/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B22F C22C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 206 799 A (DAVIES ROBERT W ET AL) 21 septembre 1965 (1965-09-21)	6-13
A	colonne 2, ligne 25 - colonne 3, ligne 69 figures 1-3	1-5

X	US 2 595 780 A (DUNLAP JR WILLIAM C) 6 mai 1952 (1952-05-06)	6-13
A	colonne 1, ligne 49 - colonne 4, ligne 5 figure 1	1-5

A	US 3 019 485 A (DIAMOND LAWRENCE H) 6 février 1962 (1962-02-06) le document en entier	1-13

A	US 2 919 471 A (HECHINGER CARL J) 5 janvier 1960 (1960-01-05) le document en entier	1-13

	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 2 août 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22/08/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Heer, Stephan

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 118 707 A5 (GRACE W R LTD) 28 juillet 1972 (1972-07-28) le document en entier -----	1-13
A	EP 0 136 866 A2 (TOSHIBA KK [JP]) 10 avril 1985 (1985-04-10) le document en entier -----	1-13
A	US 2002/051728 A1 (SATO KOJI [JP] ET AL) 2 mai 2002 (2002-05-02) le document en entier -----	1-13
A	US 4 904 311 A (KATSUTSUGU KITADA [JP]) 27 février 1990 (1990-02-27) le document en entier -----	1-13
A	US 4 670 035 A (LEE MARK C [US] ET AL) 2 juin 1987 (1987-06-02) le document en entier -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/054207

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3206799	A	21-09-1965	AUCUN	
US 2595780	A	06-05-1952	AUCUN	
US 3019485	A	06-02-1962	AUCUN	
US 2919471	A	05-01-1960	AUCUN	
FR 2118707	A5	28-07-1972	BE 776828 A1	17-04-1972
			CA 1023119 A1	27-12-1977
			DE 2162111 A1	06-07-1972
			FR 2118707 A5	28-07-1972
			IT 944039 B	20-04-1973
			NL 7117247 A	20-06-1972
			US 3719732 A	06-03-1973
EP 0136866	A2	10-04-1985	DE 3485382 D1	06-02-1992
			EP 0136866 A2	10-04-1985
			US 4615846 A	07-10-1986
US 2002051728	A1	02-05-2002	AUCUN	
US 4904311	A	27-02-1990	JP 1184201 A	21-07-1989
			US 4904311 A	27-02-1990
US 4670035	A	02-06-1987	AUCUN	