

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 727 108**

②① N° d'enregistrement national : **94 13843**

⑤① Int Cl<sup>®</sup> : C 04 B 35/581, C 03 C 11/00, C 22 C 29/16

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 18.11.94.

③⑦ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 24.05.96 Bulletin 96/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : CERNIX — FR.

⑦② Inventeur(s) : DUCEL VIOT BENEDICTE, GARNIER  
CORINNE, LAURENT YVES, RAZAFINDRAKOTO  
JOHN, VERDIER PATRICK, BENITEZ JIMENEZ  
JOSE JESUS, CENTENO GALLEG0 MICHEL  
ANGUEL et ODRI0ZOLA GORDON JOSE ANTONIO.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : REGIMBEAU.

⑤④ GRANULES DE NITRURE D'ALUMINIUM.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de prépa-  
ration de granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en  
partie, stables au stockage, enrobés par une couche passi-  
vante de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>), caractérisé en ce  
que l'on fait réagir sous agitation continue de la poudre  
d'aluminium mélangée avec une quantité appropriée de  
CaCO<sub>3</sub> pulvérulent avec de l'azote, en chauffant le milieu  
réactionnel à une température appropriée.

**FR 2 727 108 - A1**



La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de granulés d'aluminium partiellement ou totalement nitruré, les granulés ainsi obtenus et leur utilisation.

5 Le nitrure d'aluminium est un matériau bien connu, très avantageux notamment pour son utilisation dans la fabrication de substrats pour circuits intégrés, en électronique ou encore pour la fabrication de divers matériaux expansés, notamment de mousse de verre.

Différents procédés de préparation de nitrure d'aluminium ont été décrits dans l'état de la technique, comme par exemple la nitruration directe de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par  
10 l'ammoniac à  $1300^\circ\text{C}$  décrite dans FR-A-2 571 041 (CNRS).

D'autres procédés de préparation et les dispositifs tubulaires pour leur mise en oeuvre sont notamment décrits dans les demandes de brevet FR-A-2 681 590 et FR-A-2 594 109, dans lesquels la réaction de nitruration est effectuée en présence d'un agent d'activation, en particulier un composé lithié. Toutefois, les produits  
15 pulvérulents obtenus par un tel procédé nécessitent des précautions particulières pour leur stockage et leur utilisation, sous gaz inerte, puisque le nitrure d'aluminium aura tendance à s'hydrolyser sous atmosphère ambiante en présence de  $\text{H}_2\text{O}$ , libérant de l'ammoniac.

Le taux de nitruration de l'aluminium dépend de différents paramètres tels  
20 que le temps de réaction (temps de contact entre la poudre d'aluminium à nitrure et l'agent de nitruration) ou encore sa température, l'homme du métier sachant parfaitement définir lesdits paramètres pour obtenir une nitruration complète de l'aluminium, ou simplement partielle.

Toutefois, jusqu'à présent la nitruration partielle de l'aluminium n'était pas  
25 particulièrement recherchée, compte tenu du fait que l'on obtenait un mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$  par les procédés usuels de nitruration de l'aluminium, aucun de ces procédés ne permettant de ce fait d'obtenir un mélange  $\text{Al}/\text{AlN}$  comprenant jusqu'à 40% en poids d' $\text{AlN}$  particulièrement intéressant pour la fabrication de composites de type "cermets"  $\text{Al}-\text{AlN}$  de densités voisines de 3. Du fait de leurs faibles densités et de  
30 leurs caractéristiques physico-chimiques supérieures à celle de l'aluminium métallique, ces cermets peuvent trouver des applications dans un grand nombre de domaines.

La présente invention concerne donc un nouveau procédé de préparation de granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en partie, stables au stockage, qui peuvent être maintenus sous atmosphère normale sans être hydrolysés et dégager de  
35 l'ammoniac, les granulés obtenus par le procédé étant enrobés par une couche passivante de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).

Le procédé selon l'invention permet ainsi d'obtenir des granulés d'un mélange d'aluminium et de nitrure d'aluminium comprenant jusqu'à 40% en poids de nitrure d'aluminium qui permet de fabriquer des cermets que l'on ne saurait obtenir par un autre procédé.

5 Le procédé selon l'invention consiste à faire réagir, sous agitation continue de la poudre d'aluminium en mélange avec une quantité appropriée de  $\text{CaCO}_3$  pulvérulent, avec de l'azote en chauffant le milieu réactionnel à une température appropriée.

10 Par quantité appropriée de  $\text{CaCO}_3$ , on entend la quantité nécessaire à l'obtention d'une couche au moins mono-moléculaire continue de composé passivant autour des granulés d'aluminium nitruré obtenus par le procédé selon l'invention.

D'une manière avantageuse, le mélange pulvérulent comprend entre 1 et 5% en poids de  $\text{CaCO}_3$ , plus avantageusement environ 1,5% en poids de  $\text{CaCO}_3$ .

15 La température appropriée est celle des techniques usuelles de préparation d' $\text{AlN}$  par réaction d'aluminium et d'azote particulier décrites dans FR-A-2 681 590. Elle est comprise entre 600°C et 1200°C, avantageusement inférieure à 1000°C, encore plus avantageusement voisine de 900°C.

20 De préférence, la poudre d'aluminium utilisée dans le procédé selon l'invention a une granulométrie moyenne comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0,5 et 60  $\mu\text{m}$ .

Lorsque l'on utilise une poudre d'aluminium de granulométrie moyenne comprise entre 0,5 et 10  $\mu\text{m}$ , on obtient des résultats parfaitement satisfaisants, les granulés de nitrure d'aluminium obtenus étant particulièrement adaptés pour des applications électroniques, voire aussi comme agent d'expansion dans la fabrication d'aluminosilicates expansés. Pour d'autres applications, imposant par exemple des conditions de frittage particulières, il peut être avantageux d'avoir recours à des granulométries plus élevées.

25 En particulier, pour l'obtention d'aluminium partiellement nitruré, et plus particulièrement pour l'obtention de "cermets", on emploiera avantageusement une poudre d'aluminium dont le diamètre moyen est compris entre 50 et 60  $\mu\text{m}$ .

Selon un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'agitation continue du mélange réactionnel se fait au moyen d'un four tournant.

35 Selon un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'agitation continue se fait au moyen d'un réacteur à lit balayé ou d'un réacteur à lit fluidisé.

Dans les deux cas, on introduit le mélange pulvérulent d'aluminium et de carbonate de calcium dans le four, sous une atmosphère d'azote qui est introduite à contre courant du mélange pulvérulent.

5 D'une manière avantageuse, l'azote est introduit à une vitesse spatiale horaire, quotient du débit gazeux traversant le réacteur par la section de passage dudit réacteur, comprise entre 6.000 et 15.000 m. h<sup>-1</sup>.

10 L'homme du métier saura bien entendu adapter les paramètres du procédé selon l'invention pour obtenir une nitruration complète ou partielle de l'aluminium, l'essentiel étant de s'assurer que la poudre d'aluminium mise à réagir en mélange avec de la poudre de CaCO<sub>3</sub> est bien maintenue sous agitation.

Les phénomènes physico-chimiques qui conduisent à la formation des granulés selon l'invention, plutôt qu'à une poudre telle qu'obtenue par le procédé sans agitation tel que décrit par exemple dans FR-A-2 681 590, ne sont pas encore bien

15 Il apparaît, par analyse thermique différentielle, que la réaction est très exothermique. En effet on a pu observer une augmentation en température de 50°C au-dessus de la température programmée pour une prise d'essais de 10 à 20 mg, et on a émis l'hypothèse qu'il s'agissait d'une réaction auto-entretenu, la température de flamme au moment de la nitruration étant d'environ 4000°K.

20 Il semblerait que l'agitation du mélange réactionnel fasse s'entrechoquer les grains de poudre d'aluminium entraînant localement une augmentation de température des grains au cours de la nitruration et un préfrittage de l'AlN ainsi obtenu, c'est-à-dire son agglomération pour former des granulés d'un diamètre moyen compris entre 5 et 40 mm, très supérieur à celui des grains de la poudre d'aluminium  
25 mise à réagir.

Les granulés obtenus par le procédé ci-dessus, présentent des propriétés particulièrement intéressantes, tant pour des granulés essentiellement constitués par de l'AlN (aluminium totalement nitruré) que pour de l'aluminium partiellement nitruré, en particulier les granulés pour "cermets" comprenant jusqu'à 40% en poids de nitrure  
30 d'aluminium.

La présente invention concerne donc également de nouveaux granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en partie, constitués par un noyau en aluminium nitruré, totalement ou en partie, et enrobés d'une couche passivante d'un composé passivant approprié, en particulier de carbonate de calcium.

35 Les granulés selon l'invention présentent de préférence un diamètre moyen compris entre 5 et 40 mm.

Par diamètre moyen, on entend la dimension des mailles d'un tamis dans lesquelles s'écouleraient par gravité les granulés selon l'invention.

La couche passivante du composé passivant est au moins mono-moléculaire, continue, c'est-à-dire, pour le carbonate de calcium, une épaisseur  
5 moyenne d'au moins 10 Angström.

Bien entendu, la couche passivante peut avoir une épaisseur supérieure à celle d'une couche mono-moléculaire.

Toutefois, d'une manière particulièrement avantageuse, la couche passivante sera essentiellement mono-moléculaire, c'est-à-dire présentant la quantité  
10 minimum de composé passivant approprié permettant de créer une couche continue autour du noyau d'aluminium nitruré assurant sa passivation sans dénaturer pour autant les propriétés physico-chimiques de ce produit.

Le rapport pondéral noyau d'aluminium nitruré/ $\text{CaCO}_3$  sera avantageusement compris entre 20:1 et 100:1, avantageusement supérieur ou égal à  
15 50:1.

Lorsque l'on prépare des "cermets" d'Al-AlN, les granulés selon l'invention contiennent jusqu'à 40% en poids de nitrure d'aluminium, calculé sur le poids total du noyau.

D'une manière avantageuse, ils comprennent entre 5 et 30% en poids de nitrure d'aluminium.  
20

D'autres caractéristiques des granulés et du procédé selon l'invention apparaîtront à la lumière des exemples ci-après.

#### 25 **EXEMPLE 1 : Préparation de granulés d'AlN stabilisés**

L'aluminium utilisé est un aluminium du commerce qui se présente sous une forme lamellaire, d'une densité apparente de 0,5 et d'une surface spécifique, mesurée au BET, de 4,95 m<sup>2</sup>/g.

30 Le carbonate de calcium est aussi un carbonate du commerce dont la densité apparente est de 2,7.

10 kg de poudre d'aluminium et 150 gr de carbonate de calcium son mélangés pendant une heure dans un mélangeur industriel rotatif en V, le mélange ainsi obtenu est ensuite versé dans la trémie d'alimentation d'un four tournant.

35 Le four tournant comprend un réacteur rotatif parfaitement étanche, différentes zones de chauffe, une trémie d'alimentation, un bac de récupération et un circuit d'alimentation en gaz.

Dans cet exemple, le réacteur tourne à une vitesse de 3 tours par minute, avec une température de travail de 880°C. Son angle d'inclinaison est d'environ 2°. Le temps de passage de la poudre dans le réacteur dépend de cette inclinaison.

L'alimentation du réacteur en poudre se fait en sens contraire de l'arrivée d'azote. Le débit d'azote sera choisi pour atteindre une vitesse spatiale horaire de l'ordre de 9.000 m.h-1. L'alimentation en poudre est réglée à une vitesse de distribution de 20 g/mn.

Le nitrure d'aluminium est récupéré sous forme de granulats gris-blanc de tailles moyennes de l'ordre du centimètre.

## **EXEMPLE 2 : Etude de stabilité de l'AlN stabilisé**

### **a/ Spectroscopie**

Les granulés selon l'invention obtenus en exemple 1 ci-après (AlN-gris) ont été comparés à de l'AlN "Stark" du Commerce (ci-après AlN-S), à de l'AlN préparé en faisant réagir de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'ammoniac (ci-après AlN-blanc), et à de l'AlN obtenu selon le procédé décrit dans la demande de brevet FR-A-2 681 590 (ci-après AlN-FR).

La composition des différents produits a été étudiée par spectroscopie IR en réflectance diffuse à transformée de FOURIER (DRIFTS).

L'ensemble des échantillons analysés présentant une bande importante à 1000 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la liaison AlN.

Par contre, les spectres des échantillons AlN-S, AlN-blanc et AlN-FR présentent chacun les bandes caractéristiques des fonctions NH et OH entre 3000 et 4000 cm<sup>-1</sup>, alors que le spectre de l'échantillon AlN-gris selon l'invention est plat à ces mêmes nombres d'ondes.

La présence des bandes OH et NH pour les spectres des échantillons AlN-S, AlN-blanc et AlN-FR, est caractéristique d'une hydrolyse de l'AlN sous atmosphère ambiante qui entraîne la formation de Al(OH)<sub>3</sub> et de NH<sub>3</sub>.

L'absence de ces bandes pour le spectre de l'AlN-gris selon l'invention montre bien l'absence d'hydrolyse, compte tenu de la présence d'une couche protectrice passivante de CaCO<sub>3</sub>.

**b/ Test olfactif**

Un autre moyen de vérifier la stabilité des granulés selon l'invention consiste simplement à constater la présence ou l'absence de l'odeur caractéristique de l'ammoniac.

Dans les échantillons AlN-S, AlN-blanc et AlN-FR, laissés à l'air ambiant, on observe rapidement le dégagement d'une odeur caractéristique de la présence d'ammoniac.

Par contre, pour les échantillons d'AlN-gris selon l'invention, on n'observe pas de dégagement d'odeur d'ammoniac, ce qui vient confirmer la stabilité améliorée du produit selon l'invention, comparée à celle des échantillons de l'état de la technique.

**15    EXEMPLE 3: Préparation de granulés stabilisés pour la fabrication de "cermets" (Al/AlN)**

L'aluminium utilisé est un aluminium du commerce qui se présente sous forme de poudre de grains sphériques d'une densité apparente de 0,8 et d'une surface spécifique mesurée au BET de 0,27 m<sup>2</sup>/g.

Le diamètre moyen des sphères est de 50 à 60 µm. Le carbonate est aussi un carbonate du commerce dont la densité apparente est de 2,7.

10 kg de poudre d'aluminium et 300 g de CaCO<sub>3</sub> sont mélangés pendant une heure dans un mélangeur industriel, le mélange ainsi obtenu est ensuite versé dans la trémie d'alimentation d'un four tournant.

L'alimentation en poudre dans le réacteur se fait en sens contraire de l'arrivée d'azote. Le débit d'azote sera choisi pour atteindre une vitesse spatiale horaire de l'ordre de 12000 mh<sup>-1</sup>.

Le temps de passage de la poudre dans le réacteur conditionne le pourcentage d'azote souhaité. Le temps de passage est déterminé par la vitesse de rotation du réacteur ainsi que de l'inclinaison de celui-ci. La température de travail est de 850°C.

Les granulés obtenus ont une composition en nitrure d'aluminium comprise entre 0 et 40% en masse. Ils peuvent être avantageusement utilisés pour la fabrication de "cermets" qui sont des composites céramique-métal. Du fait des densités respectives des deux constituants d<sub>Al</sub>=2,70 et d<sub>AlN</sub>=3,26. Ces composites possèdent, selon leur composition, des densités voisines de 3. La présence de nitrure

d'aluminium réparti de façon homogène dans l'aluminium permet d'améliorer de façon significative ses propriétés physiques, mécaniques et chimiques. Les cermets ainsi préparés peuvent trouver des applications en aéronautiques, en aérospatiale, en microélectronique comme par exemple la fabrication de boîtiers de grande dimension, et de faible masse et dans tout autre domaine nécessitant de bonnes propriétés mécaniques associées à une faible densité.



**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de préparation de granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en partie, stables au stockage, enrobés par une couche passivante de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), caractérisé en ce que l'on fait réagir sous agitation continue de la poudre d'aluminium mélangée avec une quantité appropriée de  $\text{CaCO}_3$  pulvérulent avec de l'azote, en chauffant le milieu réactionnel à une température appropriée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange pulvérulent comprend entre 1 et 5% en poids de  $\text{CaCO}_3$ , avantageusement 1,5% en poids.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température appropriée est comprise entre 600°C et 1200°C, avantageusement inférieure à 1000°C, encore plus avantageusement voisine de 900°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la poudre d'aluminium a une granulométrie moyenne comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence comprise entre 0,5 et 60  $\mu\text{m}$ .
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agitation continue du mélange réactionnel se fait au moyen d'un four tournant, d'un réacteur à lit fluidisé ou d'un réacteur à lit balayé.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'atmosphère d'azote est introduite à contre-courant du mélange pulvérulent, avantageusement à une vitesse spatiale horaire comprise entre 6.000 et 15.000 m. h<sup>-1</sup>.
7. Granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en partie, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'une des revendications 1 à 6.
8. Granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en partie, caractérisés en ce qu'il sont constitués par un noyau en aluminium nitruré, totalement ou en partie, enrobé par une couche passivante de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).
9. Granulés selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'ils présentent un diamètre moyen compris entre 5 et 40 mm.
10. Granulés selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisés en ce que la couche passivante est au moins mono-moléculaire et continue.
11. Granulés selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisés en ce que la couche passivante est essentiellement mono-moléculaire.
12. Granulés selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisés en ce que le rapport pondéral noyau d'aluminium nitruré  $\text{CaCO}_3$  est compris entre 20:1 et 100:1, avantageusement supérieur ou égal à 50:1.

13. Granulés selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisés en ce qu'ils contiennent jusqu'à 40% en poids de nitrure d'aluminium, calculé sur le poids total du noyau.

5 14. Granulés selon la revendication 13, caractérisés en ce qu'ils comprennent entre 5 et 30% en poids de nitrure d'aluminium.

15. Utilisation de granulés selon l'une des revendications 7 à 14, pour la fabrication de substrats de circuits intégrés.

16. Utilisation de granulés selon l'une des revendications 7 à 14, pour la fabrication de matériaux expansés.

10 17. Utilisation de granulés selon l'une des revendications 7 à 14 pour la fabrication de cermets.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 506826  
FR 9413843

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	FR-A-2 681 590 (FRANCE TELECOM) * revendications 13,16; exemple 31 * ---	1-4,7-15
A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, vol.8, no.3, 1989, LONDON (GB) pages 303 - 304 I. KIMURA ET AL. 'Synthesis of fine AlN powder by a floating nitridation technique using an N <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> gas mixture.' ---	5,6
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 12, 19 Septembre 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 97632n, 'Continuous synthesis of fine aluminium nitride powder by floating nitridation and its properties.' page 282 ; * abrégé * & NIPPON SERAMIKKUSU KYOKAI GAKUJUTSU RONBUNSHI, vol.96, no.7 pages 731 - 735 ---	5,6
A	EP-A-0 571 251 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * le document en entier * ---	5,6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8750, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E37, AN 352544 MURATA MFG 'Non-oxidised metal powder production.' & JP-A-62 256 702 (MURATA MFG) 9 Novembre 1987 * abrégé * -----	5,6
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		C01B C22C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
5 Juillet 1995		Zalm, W
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		