

(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 Cl⁶ : 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.

(71) Demandeur(s) : CERNIX — FR.

(30) Priorité :

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

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

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

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire : REGIMBEAU.

54 GRANULES DE NITRURE D'ALUMINIUM.

(57) La présente invention concerne un procédé de préparation de granulés d'aluminium nitrué, totalement ou en partie, stables au stockage, enrobés par une couche passive de carbonate de calcium (CaCO_3), caractérisé en ce que l'on fait réagir sous agitation continue de la poudre d'aluminium mélangée avec une quantité appropriée de CaCO_3 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.

Le nitrure d'aluminium est un matériau bien connu, très avantageux 5 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 Al_2O_3 par 10 l'ammoniac à 1300°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 15 d'un agent d'activation, en particulier un composé lithié. Toutefois, les produits 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 H_2O , 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 Al/AlN comprenant jusqu'à 40% en poids d'AlN particulièrement intéressant pour la fabrication de composites de 30 type "cermets" Al-AlN de densités voisines de 3. Du fait de leurs faibles densités et de 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 (CaCO_3).

Le procédé selon l'invention permet ainsi d'obtenir des granulés d'un mélange d'aluminium et de nitre d'aluminium comprenant jusqu'à 40% en poids de nitre 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 CaCO_3 pulvérulent, avec de l'azote en chauffant le milieu réactionnel à une température appropriée.

10 Par quantité appropriée de 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 nitré obtenus par le procédé selon l'invention.

D'une manière avantageuse, le mélange pulvérulent comprend entre 1 et 5% en poids de CaCO_3 , plus avantageusement environ 1,5% en poids de CaCO_3 .

15 La température appropriée est celle des techniques usuelles de préparation d'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 μm , de préférence entre 0,5 et 60 μm .

25 Lorsque l'on utilise une poudre d'aluminium de granulométrie moyenne comprise entre 0,5 et 10 μm , on obtient des résultats parfaitement satisfaisants, les granulés de nitre 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.

30 En particulier, pour l'obtention d'aluminium partiellement nitré, 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 μm .

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⁻¹.

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 10 de la poudre de CaCO₃ 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 compris.

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-entretenue, 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'AIN 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'AIN (aluminium totalement nitruré) que pour de l'aluminium partiellement nitruré, en particulier les granulés pour "cermets" comprenant jusqu'à 40% en poids de niture 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 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 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/CaCO3 sera avantageusement compris entre 20:1 et 100:1, avantageusement supérieur ou égal à 50:1.

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

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

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

25 **EXAMPLE 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 m²/g.

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 sont 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.

Le four tournant comprend un réacteur rotatif parfaitement étanche, différentes zones de chauffage, 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.

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

10

EXEMPLE 2 : Etude de stabilité de l'AIN stabilisé

a/ Spectroscopie

15

Les granulés selon l'invention obtenus en exemple 1 ci-après (AIN-gris) ont été comparés à de l'AIN "Stark" du Commerce (ci-après AIN-S), à de l'AIN préparé en faisant réagir de l'Al₂O₃ et de l'ammoniac (ci-après AIN-blanc), et à de l'AIN obtenu selon le procédé décrit dans la demande de brevet FR-A-2 681 590 (ci-après AIN-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⁻¹ caractéristique de la liaison AlN.

25

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

30

La présence des bandes OH et NH pour les spectres des échantillons AIN-S, AIN-blanc et AIN-FR, est caractéristique d'une hydrolyse de l'AIN sous atmosphère ambiante qui entraîne la formation de Al(OH)₃ et de NH₃.

L'absence de ces bandes pour le spectre de l'AIN-gris selon l'invention montre bien l'absence d'hydrolyse, compte tenu de la présence d'une couche protectrice passivante de CaCO₃.

35

b/ Test olfactif

5 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.

10 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)**

20 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 m²/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.

25 10 kg de poudre d'aluminium et 300 g de CaCO₃ 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⁻¹.

30 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.

35 Les granulés obtenus ont une composition en nitride 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_{Al}=2,70 et d_{AlN}=3,26. Ces composites possèdent, selon leur composition, des densités voisines de 3. La présence de nitride

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, 5 et de faible masse et dans tout autre domaine nécessitant de bonne propriétés mécaniques associées à une faible densité.

REVENDICATIONS

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 (CaCO_3), caractérisé en ce que l'on fait réagir sous agitation continue de la poudre d'aluminium mélangée avec une quantité appropriée de CaCO_3 pulvérulent avec de l'azote, en chauffant le milieu réactionnel à une température appropriée.
- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange pulvérulent comprend entre 1 et 5% en poids de CaCO_3 , avantageusement 1,5% en poids.
- 10 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.
- 15 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 μm , de préférence comprise entre 0,5 et 60 μm .
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.
- 20 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 $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$.
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.
- 25 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 (CaCO_3).
9. Granulés selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'ils présentent un diamètre moyen compris entre 5 et 40 mm.
- 30 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.
- 35 12. Granulés selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisés en ce que le rapport pondéral noyau d'aluminium nitruré 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 nitre d'aluminium, calculé sur le poids total du noyau.
14. Granulés selon la revendication 13, caractérisés en ce qu'ils comprennent entre 5 et 30% en poids de nitre d'aluminium.
5
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
PROPRIETE 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 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.) | | |
|---|--|--|--|--|--|
| 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 ₂ /NH ₃ 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 | C01B C22C | | |
| 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 | | | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examinateur | | | |
| 5 Juillet 1995 | | Zalm, W | | | |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul | T : théorie ou principe à la base de l'invention | | | | |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie | 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. | | | | |
| A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général | D : cité dans la demande | | | | |
| O : divulgarion non-écrite | L : cité pour d'autres raisons | | | | |
| P : document intercalaire | & : membre de la même famille, document correspondant | | | | |