



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2022/10/04
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2023/04/13
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2024/02/22
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2022/051873
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2023/057716
(30) **Priorité/Priority:** 2021/10/04 (FR FR2110464)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C01B 35/04** (2006.01),
C04B 35/58 (2006.01), **C04B 35/626** (2006.01)
(71) **Demandeur/Applicant:**
SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET
D'ETUDES EUROPEEN, FR
(72) **Inventeurs/Inventors:**
AVHAD, MANGESH RAMESH, FR;
NONNET, EMMANUEL, FR;
SAN-MIGUEL, LAURIE, FR
(74) **Agent:** FASKEN MARTINEAU DUMOULIN LLP

(54) **Titre : PROCÉDE DE SYNTHÈSE D'UNE POUDRE DE DIBORURE DE TITANE**
(54) **Title: PROCESS FOR SYNTHESISING A TITANIUM DIBORIDE POWDER**

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention se rapporte à un procédé de synthèse d'une poudre de TiB_2 comprenant la réduction d'oxyde de titane par du carbone en présence d'une source de bore, ledit procédé consistant à chauffer un mélange d'une source de carbone, une poudre de carbure de bore dont le diamètre médian de particules est compris entre 5 et 100 micromètres et une poudre d'oxyde de titane dont le diamètre médian de particules est compris entre 5 et 80 micromètres, ledit mélange étant placé dans une enceinte sous un débit de balayage de gaz inerte compris entre 0,5 et 10 L/min/m³ d'enceinte à une température comprise entre 1500°C et 2000°C, ainsi qu'à la poudre de TiB_2 obtenue par un tel procédé.

Date de soumission : 2024/02/22

No de la demande can. : 3229831

Abrégé:

L'invention se rapporte à un procédé de synthèse d'une poudre de TiB_2 comprenant la réduction d'oxyde de titane par du carbone en présence d'une source de bore, ledit procédé consistant à chauffer un mélange d'une source de carbone, une poudre de carbure de bore dont le diamètre médian de particules est compris entre 5 et 100 micromètres et une poudre d'oxyde de titane dont le diamètre médian de particules est compris entre 5 et 80 micromètres, ledit mélange étant placé dans une enceinte sous un débit de balayage de gaz inerte compris entre 0,5 et 10 L/min/m³ d'enceinte à une température comprise entre 1500°C et 2000°C, ainsi qu'à la poudre de TiB_2 obtenue par un tel procédé.

DESCRIPTION

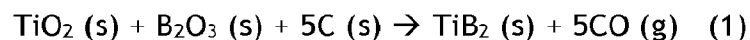
5 **Titre de l'invention : PROCÉDE DE SYNTHÈSE D'UNE POUDRE DE DIBORURE DE TITANE**

L'invention concerne un nouveau procédé de fabrication ou de synthèse de diborure de titane.

10 Le diborure de titane est un matériau céramique présentant une densité peu élevée (environ 4,5 g/cm³), une dureté élevée, une conductivité thermique élevée et une résistivité électrique faible. Ceci en fait un matériau potentiellement intéressant pour plusieurs applications notamment le blindage et les protections antibalistiques, des applications réfractaires où la conduction thermique et la conduction électrique élevée sont un atout, notamment les échangeurs de
15 chaleur, le revêtement ou même la composition d'anodes ou de cathodes de réacteurs d'électrolyse, voire des membranes dans certaines applications en température ou dans des milieux chimiques très agressifs mais aussi les creusets de fusion de métaux, en particulier les métaux non-ferreux, ou encore les outils de coupe.

20 Toutes ces applications expliquent que la demande pour ce matériau soit très importante et croissante à l'heure actuelle.

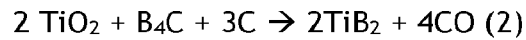
TiB₂ n'existe pas à l'état naturel. Le diborure de titane peut être obtenu par exemple par réaction directe du titane (ou ses oxydes ou hydrures) avec le bore élémentaire à 1 000 °C ou par réduction carbothermique d'oxyde de
25 titane et d'oxyde de bore. Dans ce dernier cas, la réaction consiste à faire réagir un mélange de poudres selon la réaction simplifiée suivante à une température supérieure à 1500 °C :



30 Ce procédé présente cependant un rendement matière théorique de seulement 30% environ.

Un autre procédé moins connu consiste en particulier à remplacer la poudre d'oxyde de bore par du carbure de bore, tel qu'illustré par la réaction bilan suivante :

- 2 -



L'avantage d'une telle réaction est son meilleur rendement matière théorique (55,4%) et donc moins de dégagement de monoxyde de carbone mais elle présente pour inconvénient d'exiger une plus haute température de réaction.

5 La source d'oxyde de titane est en général une source minérale de teneur supérieure à 95% en TiO_2 . La source de carbone est en général et préférentiellement du coke de pétrole (résidu de la distillation du pétrole) voire du carbone black. Le carbure de bore est également un matériau de synthèse disponible sur le marché de poudres de carbure, notamment des abrasifs.

10 Les procédés de fabrication de ce matériau sont cependant d'autant plus coûteux et consommateurs d'énergie que la poudre finale de diborure de titane obtenue est fine (typiquement de diamètre médian compris entre 5 et 50 micromètres) voire ultrafine (diamètre médian inférieure à 5 micromètres).

L'article « Synthesis and consolidation of titanium diboride », paru dans la
15 revue Internationale « Journal of Refractory Metals and Hard Materials 25 (2007) page 345-350 de C.Subramanian et al. », suggère par exemple un procédé permettant d'obtenir une poudre finale très pure (teneurs en Oxygène, en Azote et en Carbone de l'ordre de 0,5%). Le procédé consiste en la réaction d'un mélange de poudres de grande pureté (teneur en composé majeur supérieure à
20 95%), d'oxyde de titane de diamètre médian de 0,8 micromètres, de carbure de bore de diamètre médian de 6,7 micromètres et de coke de pétrole dans un solvant organique séché puis chauffé à une température d'au moins 1800°C et sous un vide correspondant à une pression résiduelle inférieure ou égale à $4 \cdot 10^{-5}$ mbar. En dessous de cette température la poudre obtenue est trop impure. Cet
25 article enseigne l'utilisation de poudre de réactifs de fine granulométrie (submicronique) donc plus réactives, en particulier d'oxyde de titane, pour améliorer le rendement et la cinétique de la réaction.

Une autre solution pour mieux contrôler la réaction consiste en un procédé avec un excès de B_4C d'au moins 10%, voire 20%, en masse par rapport à la quantité
30 théorique stœchiométrique nécessaire à la réaction (1). Cet ajout supplémentaire permet de combler la perte de bore sous forme gazeuse à haute température et réduit la présence de TiC et de Carbone résiduel mais pénalise le rendement matière réel du procédé.

- 3 -

Le but de l'invention est ainsi d'améliorer le procédé de synthèse précédemment décrit et illustré par l'équation (2), afin d'obtenir une poudre fine de TiB_2 pure, c'est-à-dire de teneur massique supérieure à 95%, voire très pure, c'est-à-dire de pureté supérieure ou égale à 98%, ladite poudre présentant une teneur
5 élémentaire faible en oxygène et avantageusement également une teneur élémentaire faible en Carbone libre, tout en conservant un rendement matière élevé, sans recourir à un procédé de synthèse de poudre industriellement trop complexe.

En particulier, selon un premier aspect, la présente invention concerne un
10 procédé alternatif de fabrication de TiB_2 à une température inférieure à $2000^\circ C$ répondant à ce but grâce à des conditions particulières d'atmosphère et un choix approprié de poudres de départ sans aucun additif de catalyse ou de surfactant.

Plus précisément, la présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une poudre de TiB_2 , comprenant la réduction d'oxyde de titane par
15 du carbone en présence d'une source de bore, ledit procédé consistant à chauffer un mélange de matières premières comprenant, et de préférence consistant en :

- a) une poudre d'oxyde de titane, de préférence sous la forme d'une poudre dont la teneur massique en TiO_2 est d'au moins 95% massique, et
- b) une source de carbone, de préférence dont la teneur massique en
20 carbone est d'au moins 90%, et
- c) une poudre de carbure de bore de préférence dont la teneur massique en B_4C est d'au moins 90%, de préférence d'au moins 95%,

- à une température supérieure à $1500^\circ C$, de préférence supérieure à $1600^\circ C$, et inférieure à $2000^\circ C$, de préférence inférieure à $1900^\circ C$,

25 - dans des proportions respectives conduisant à la réduction de l'oxyde de titane en borure de titane selon la réaction bilan suivante :



ledit procédé étant caractérisé en ce que :

- le diamètre médian de particules de la poudre de carbure de bore est compris
30 entre 5 et 100 micromètres, et
- le diamètre médian de particules de la poudre d'oxyde de titane est compris entre 5 et 80 micromètres, et

- 4 -

- l'excès de carbure de bore est inférieur à 5% en masse, de préférence inférieur à 2% en masse, par rapport à la quantité stœchiométrique nécessaire à ladite réaction (2),

- la synthèse est effectuée dans une enceinte sous un flux de gaz inerte,

5 - le débit de balayage du flux de gaz dans ladite enceinte est compris entre 0,5 et 10 L/min par m³ d'enceinte.

Selon l'invention le gaz inerte est amené, dans l'enceinte, au contact du mélange de matières premières. La présente invention réside dans le choix non seulement de la granulométrie des poudres de départ décrites précédemment mais
10 également dans la sélection des conditions de synthèse particulières précédentes, une telle combinaison permettant avantageusement d'obtenir une poudre fine de TiB₂ de grande pureté avec un rendement matière maximal, comme il sera décrit plus en détail par la suite.

Le procédé selon l'invention comprend notamment une ou plusieurs des
15 caractéristiques préférées suivantes :

- Le diamètre médian de particules de la poudre de carbure de bore est supérieur à 7 micromètres, de préférence supérieur ou égal à 10 micromètres,

20 - Le diamètre médian de particules de la poudre de carbure de bore inférieur à 80 micromètres, de préférence inférieur à 50 micromètres, voire inférieur à 30 micromètres.

- Le diamètre médian de particules de la poudre d'oxyde de titane est supérieur à 7 micromètres, de préférence supérieur ou égal à 10 micromètres.

25 - Selon un mode réalisation préféré, le diamètre médian de particules de la poudre de carbure de bore est supérieur à 7 micromètres et le diamètre médian de particules de la poudre d'oxyde de titane est supérieur à 7 micromètres,

30 - Le diamètre médian (D₅₀) de particules de la poudre d'oxyde de titane est inférieur à 50 micromètres, voire inférieur à 30 micromètres.

- Le diamètre D₉₀ de particules de la poudre de carbure de bore est inférieur à 100 micromètres, de préférence inférieur à 80 micromètres, de préférence inférieur ou égal à 50 micromètres, de manière plus préférée inférieur ou égal à 40 micromètres,

- 5 -

- Le diamètre D_{90} de particules de la poudre d'oxyde de titane est inférieur à 100 micromètres, de préférence inférieur à 80 micromètres, de préférence inférieur ou égal à 50 micromètres, de manière plus préférée inférieur ou égal à 40 micromètres,
- 5 - Le rapport du diamètre médian de particules de la poudre de carbure de bore sur le diamètre médian de particules de la poudre d'oxyde de titane est supérieur à 0,8, de préférence supérieur ou égal à 1.
- Le rapport du diamètre médian de particules de la poudre de carbure de bore sur le diamètre médian de particules de la poudre d'oxyde de titane est inférieur à 5, de préférence est inférieur à 2.
- 10 - La poudre d'oxyde de titane est une poudre de rutil ou d'anatase, de préférence de rutil.
- La teneur massique $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ de la poudre d'oxyde de titane est inférieure à 5%.
- 15 En particulier, la teneur massique en SiO_2 de la poudre d'oxyde de titane est de préférence inférieure ou égale à 2%. La teneur massique en Al_2O_3 de la poudre d'oxyde de titane est de préférence inférieure ou égale à 2%, de préférence inférieure à 1%. La teneur massique en ZrO_2 de la poudre d'oxyde de titane est de préférence inférieure ou égale à 1%.
- 20 - La teneur massique élémentaire en oxygène de la poudre de carbure de bore est inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure à 3%, de manière plus préférée inférieure à 2%.
- La source de carbone est choisie parmi les coques, notamment le coke de pétrole, de charbon ou issu de la biomasse, le graphite ou le carbone black.
- 25 - La teneur massique élémentaire en carbone de la source de carbone est supérieure à 95%, de préférence supérieure à 97%.
- La source de carbone, si elle est sous forme de coke, a subi un traitement de déshydrogénation tel que sa teneur massique élémentaire en hydrogène selon la norme ISO TS 12902 est inférieure à 1% et de manière très préférée inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,1%. De préférence la teneur est
- 30 inférieure à 10 ng/mg pour chacun des composés HAP suivants : Naphtalène, Acénaphène, Fluorène, Phénanthracène, Chrysène, Anthracène, Pyrène, Benz[a]anthracene, Benzo[a]pyrene,

- 6 -

Dibenzo(a,h)Anthracene, Benzo[ghi] perylene, Benzo[k] fluoranthene, Fluoranthène, Benzo[b] fluoranthene et In(1,2,3,c,d,)P).

- Les matières premières ont été préalablement séchées à une température comprise entre la température ambiante et 150°C.
- 5 - La température de synthèse est supérieure ou égale à 1600°C et de préférence inférieure à 1800°C.
- La pression de l'enceinte est maintenue quasiment constante, par exemple entre 0,5 et 1,5 bars et de préférence encore l'enceinte est à la pression atmosphérique (1 bar).
- 10 - Le gaz balayant l'enceinte dans laquelle le mélange est placé est de préférence un gaz noble, par exemple de l'Argon ou de l'Hélium, de préférence encore l'argon. Le débit mesuré dans des conditions normales de pression et de température est de préférence de 0,5 à 5L/min par m³ d'enceinte, de préférence entre 0,5 et 3 L/min par m³, de préférence entre
15 0,5 et 2 L/min par m³ d'enceinte. Un balayage trop faible conduit à une réaction incomplète, plus particulièrement à des résidus de carbone indésirables présents dans la poudre finale de diborure de titane. Un débit trop élevé pénalise le rendement de la réaction (2) en nécessitant un apport énergétique supérieur afin d'accompagner la cinétique de réaction
20 chimique. Un débit de balayage de gaz de 0,5 à 10 L/min par m³ d'enceinte est plus particulièrement adapté à un réacteur d'une puissance énergétique comprise typiquement entre 20 et 80 KW. Un tel réacteur permet de chauffer un mélange pouvant aller jusqu'à 500 g pour un volume d'enceinte égal à 2,5 litres.
- 25 - Un débit de balayage de gaz inerte de 0,005 à 1 L/min par m³ d'enceinte et par KW de puissance de chauffage de l'enceinte est particulièrement optimal, de préférence entre 0,01 et 0,5/min par m³ d'enceinte et par KW de puissance de chauffage de l'enceinte.

Selon un premier mode possible, un apport de sel de métal alcalin peut être
30 réalisé, par exemple selon des proportions comprises entre 0,5 et 15%, de préférence entre 5 et 15%, en masse de métal par rapport à la masse totale de la source de carbone, des particules des poudres de carbure de bore et des particules d'oxyde de titane. Cet apport réduit la présence d'agglomérats dans la poudre de

- 7 -

synthèse lesquels sont susceptibles de perturber l'étape de cuisson du corps céramique fritté obtenu à partir de cette poudre de synthèse de TiB_2 .

5 Un apport de sel de métal alcalin inférieur à 0,5% est insuffisant pour à une température supérieure à $1500^\circ C$ en particulier entre 1600 et $2000^\circ C$. Un apport supérieur à 15% conduit à une trop forte évaporation du bore lors de la synthèse de la poudre de TiB_2 .

Selon un mode avantageux de la présente invention, le métal alcalin est choisi parmi Li, Na, K. De préférence le sel de métal alcalin est un halogénure d'alcalin, de préférence un chlorure. De manière plus préférée, il s'agit du chlorure de sodium.

La taille médiane des particules de sel de métal alcalin est de préférence comprise entre 0,5 et 100 micromètres, de manière plus préférée entre 5 et 50 micromètres.

15 L'invention concerne également une poudre de TiB_2 obtenue selon le procédé précédent. Le diamètre médian de particules de cette poudre est compris entre 0,5 et 50 micromètres, et elle comprend les teneurs élémentaires massiques suivantes :

- titane(Ti) : supérieure à 67%,
- 20 - bore(B) : supérieure à 28%,
- oxygène (O) : inférieure à 1,3%, de préférence inférieure à 1,2%
- carbone (C) : inférieure à 0,5%
- azote (N) : inférieure à 0,5%
- soufre (S) : inférieure à 400ppm, de préférence inférieure à 300 ppm ou
- 25 même inférieure à 150 ppm,
- fer (Fe) : inférieure à 0,45%,
- de préférence une somme $Li+Na+Rb+Cs$ inférieure à 1 %,
- de préférence une somme des autres éléments est inférieure à 2%,

De préférence, la somme oxygène (O) + azote (N) + carbone (C) est inférieure à 30 1,5%, ou même inférieure ou égale à 1,2%.

Une telle poudre TiB_2 de grande pureté et de granulométrie définie permet d'obtenir par frittage un corps céramique fritté ayant une porosité totale inférieure à 7% en volume sans recours à des ajouts de métaux de transition tels que Ni, Fe ou Co qui sont susceptibles de conduire à la formation de borures de métaux secondaires à partir de ces métaux qui ne sont pas souhaitées.

Une poudre obtenue avec le procédé précédent auquel a été appliqué lors de la synthèse de la poudre un ajout de sel de métal alcalin dans la proportion telle que spécifiée précédemment, présente une très grande homogénéité qui se traduit par une dispersion de taille cristaux très faible. Une telle poudre permet d'obtenir un corps céramique fritté sous forme d'une pièce dont au moins une dimension, de préférence la totalité des dimensions hors-tout, est supérieure à 5 cm, voire supérieure à 10 cm, et présentant une porosité totale également inférieure à 7%, une distribution de taille de pores très étroite, sans déformation au frittage et sans fissure de retrait.

De préférence, la poudre de TiB_2 selon l'invention comprend en outre une ou plusieurs des teneurs élémentaires massiques suivantes :

- titane (Ti) : supérieure à 68% et/ou inférieure à 72%,
- bore (B) : supérieure à 29% et/ou inférieure à 33%,
- carbone (C) : inférieure à 0,5%,
- oxygène (O) : inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%, ou soufre (S) inférieure à 300ppm, inférieure à 100ppm, de préférence inférieure à 50 ppm,
- azote (N) : inférieure à 0,5%,
- fer (Fe) : inférieure à 0,4%,
- de préférence phosphore (P) : inférieure à 0,3% de préférence inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1%
- de préférence silicium (Si) : inférieure à 0,1 %, de préférence inférieure à 500ppm,
- alcalino-terreux (Be+Mg+Ca+Sr+Ba) : inférieure à 0,25%,

- 9 -

Ladite poudre de TiB_2 comprend en outre de préférence une teneur en SiC inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%, et une teneur en TiC inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%,

5 La poudre de TiB_2 selon l'invention ne comprend pas de phase cristallisée telle que des phases B_4C ou TiC, ou encore Ti_2O_3 , Ti_3B_4 , SiC tel que mesuré (détectable) par diffraction des rayons X. De préférence ladite poudre comprend uniquement une phase cristallisée de TiB_2 , tel que mesuré (détectable) par diffraction des rayons X.

10 L'invention concerne également un mélange comprenant entre 90 et 99,9% massique ou même constitué par la poudre de TiB_2 selon l'invention et entre 0,1 et 10% massique d'une ou plusieurs poudres de frittage choisies parmi des poudres de diborure d'aluminium, de diborure de magnésium, de diborure de zirconium, de pentaborure de tungstène, d'hexaborure de calcium, d'hexaborure de silicium de préférence dont la pureté est supérieure à 95% en masse, de préférence
15 supérieure à 98% en masse.

On entend par pureté supérieure à 95% en masse celle de ladite phase ou du composé principal le plus stable : par exemple dans le cas d'une poudre de diborure d'aluminium plus de 95% en masse d' AlB_2 ou pour une poudre de pentaborure de tungstène le fait qu'elle contienne plus de 95% en masse de W_2B_5 .

20 L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un corps céramique fritté comprenant les étapes suivantes :

a) préparation d'une charge de départ comportant :

- 25 - la poudre de TiB_2 telle qu'obtenue par un procédé selon l'invention ou d'un mélange de poudres tel que décrit précédemment comprenant ladite poudre et une ou plusieurs desdites poudres de frittage.
- un solvant aqueux, en particulier de l'eau déionisée,
- de préférence, des additifs de mise en forme,

30 b) mise en forme de la charge de départ sous la forme d'une préforme, de préférence par pressage,

c) démoulage après durcissement ou séchage,

d) optionnellement, séchage de la préforme, de préférence de manière jusqu'à ce que l'humidité résiduelle soit comprise entre 0 et 0,5% en poids,

- 10 -

- e) chargement dans un four et cuisson de la préforme sous atmosphère inerte, de préférence sous argon, ou sous vide, de préférence à une température comprise entre 1600°C et 2200°C.

L'invention concerne également le corps céramique fritté ainsi obtenu et
5 l'utilisation du corps céramique fritté obtenu par le procédé précédent comme tout ou partie d'une membrane notamment pour la filtration de liquides ou de gaz, d'un blindage ou d'un élément de protections antibalistique, d'un revêtement ou d'un bloc réfractaire, d'un revêtement ou d'un bloc d'anode ou
10 d'un revêtement ou d'un bloc de cathode, notamment d'un réacteur d'électrolyse, d'un échangeur de chaleur, un creuset de fusion de métal, en particulier de métal non-ferreux, un outil de coupe.

On donne les indications et définitions suivantes, en relation avec la description précédente de la présente invention :

- Dans la présente description, sauf précision contraire, tous les pourcentages sont
15 donnés en poids, sur la base de matière séchée.

- Le rendement matière est calculé en divisant la masse en TiB_2 de poudre brute obtenue divisée par la masse théorique en TiB_2 de poudre brute qui aurait été obtenue à partir de celle du mélange sec de poudre des réactifs (humidité inférieure à 2%) avant traitement thermique. Par exemple, en condition
20 stœchiométrique selon la réaction (2) un rendement de 100% correspond à une masse de poudre brute de 55,4 g partant d'un mélange de 100g composé de poudres d'oxyde de titane, de carbone et de carbure de bore.

- Par poudre brute il est entendu la poudre directement obtenue à la sortie de l'enceinte après chauffage et réaction du mélange et avant traitement
25 supplémentaire éventuel tel qu'un criblage ou un broyage par exemple.

- Le diamètre médian (ou la « taille » médiane) des particules constituant une poudre, est donnée au sens de la présente invention par une caractérisation de distribution granulométrique, en particulier au moyen d'un granulomètre laser. La caractérisation de distribution granulométrique est réalisée classiquement
30 avec un granulomètre laser conformément à la norme ISO 13320-1. Le granulomètre laser peut être, par exemple, un Partica LA-950 de la société HORIBA. Au sens de la présente description et sauf mention contraire, le diamètre médian des particules désigne respectivement le diamètre des particules au-

dessous duquel se trouve 50% en masse de la population. On appelle « diamètre médian » ou « taille médiane » d'un ensemble de particules, en particulier d'une poudre, le percentile D_{50} , c'est-à-dire la taille divisant les particules en première et deuxième populations égales en volume, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une taille supérieure, ou inférieure respectivement, à la taille médiane.

-les teneurs chimiques élémentaires peuvent être déterminées selon la norme ISO 21068 de 2008.

En particulier :

- les teneurs en O, N C, et S sont mesurées par analyseur de la marque LECO®,
- les teneurs en Si, alcalins, alcalino-terreux Fe, P peuvent être déterminées par ICP (« Induction Coupled Plasma » en anglais),
- les teneurs en B et Ti sont de préférence déterminées par ICP.
- la présence et la teneur relative de TiB_2 mais aussi d'autres composés cristallisés peut être déterminée classiquement par analyse de diffraction aux rayons X.
- la porosité totale d'un corps céramique est le rapport, exprimé en pourcentage, de la masse volumique apparente mesurée par exemple selon ISO18754 sur la masse volumique absolue mesurée par exemple selon ISO5018.

Sauf indication contraire, dans la présente description, tous les pourcentages sont des pourcentages massiques.

Figures :

La figure 1 montre la poudre brute après synthèse sans ajout de NaCl selon l'exemple 2 selon l'invention.

La figure 2 montre la poudre brute après synthèse avec ajout de NaCl selon l'exemple 4 selon l'invention.

La figure 3 présente un réacteur 1 permettant la mise en œuvre du présent procédé, comprenant une enceinte 2 afin de balayer le mélange 3 avec un gaz inerte 4 en le chauffant pour obtenir la poudre brute selon l'invention.

Description détaillée

- 12 -

L'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture de la description détaillée qui suit. Bien entendu la présente invention ne se limite pas à un tel mode, sous aucun des aspects décrits par la suite.

Le mélange de départ comprenant une source carbonée (par exemple carbone
5 black dont la teneur massique en C est supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%), une poudre d'oxyde de titane (par exemple une poudre de rutile ou d'anatase dont la teneur massique en TiO_2 est supérieure à 95%) et une poudre de carbure de bore (par exemple une poudre dont la teneur massique en B_4C est supérieure à 90%), est réalisé dans les conditions standards pour l'homme de l'art.
10 Cette étape de préparation du mélange à sec permet un contact intime des particules. Selon un mode possible, elle est réalisée dans un mélangeur à boulets en caoutchouc ou dans un mélangeur de type tumbler ou d'autres dispositifs connus de l'homme du métier. Un co-broyage préalable peut être effectué pour ajuster la granulométrie des matières premières de départ si nécessaire.

15 La taille médiane des particules de carbure de bore, d'oxyde de titane et de carbone est respectivement comprise entre 10 et 100 micromètres, entre 5 et 80 micromètres et entre 0,1 et 1 micromètre. De préférence, la taille médiane des particules de carbure de bore et d'oxyde de titane est supérieure à 7 micromètres, supérieure à 8 micromètres, supérieure à 9 micromètres et/ou inférieure à 70
20 micromètres, inférieure à 50 micromètres, inférieure à 30 micromètres.

De préférence, le ratio de taille médiane des particules de carbure de bore et d'oxyde de titane est compris entre 0,8 et 1,2.

De préférence, un mélange selon l'invention comprend en proportion massique respectivement 62 à 65% d'oxyde de titane, 21 à 23% de carbure de bore et 13 à
25 15% de carbone, notamment sous forme de noir de carbone (carbon black).

Le mélange selon l'invention présente un excès de B_4C inférieur à 5% par rapport à la stœchiométrie de la réaction (2), calculé selon l'invention sur la base de la quantité de TiO_2 introduite dans ledit mélange.

Optionnellement, un sel de métal alcalin, de préférence un halogénure de métal
30 alcalin, en particulier NaCl , est ajouté selon une proportion comprise entre 0,5 et 15% en masse de métal par rapport à la masse de mélange précédente comprenant des particules de carbure de bore et d'oxyde de titane et de source de carbone.

Le mélange est séché de préférence sous air, de préférence à une température supérieure à 40°C , de manière plus préférée à une température supérieure à

- 13 -

100°C, afin d'obtenir un mélange dont la teneur en humidité est inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%.

Le mélange est placé dans une enceinte sous forme d'un creuset inerte 2, de préférence en graphite, ouvert afin d'y faire balayer le gaz inerte 4, l'ensemble étant placé par exemple dans un four à induction 1 comme le montre la figure 3
5 ci-jointe. Le four à induction 1 est équipé de spires en cuivre 5 placé autour d'un tube en quartz 6 à l'intérieur duquel est placé un isolant thermique fibreux 7 et un suscepteur en graphite 8. Le gaz inerte est amené par un distributeur 9. Une
10 exhaurie 10 permet la circulation du gaz inerte et une récupération des gaz de réaction, principalement du CO. La densité non tassée du mélange avant traitement thermique mesurée selon la norme *ASTM D7481 - 18* est de préférence supérieure à 0,5, supérieure à 0,6, supérieure à 0,7 et/ou de préférence inférieure à 2,0, inférieure à 1,8. De préférence le volume de mélange représente moins de
15 le dégagement des gaz produit par la réaction (2). Une montée en température est réalisée jusqu'à au moins 1500°C, de préférence au moins 1600°C sous atmosphère inerte, de préférence sous-balayage d'un gaz inerte, en particulier d'Argon, le gaz étant amené au contact du mélange. De préférence, le balayage de gaz inerte est réalisé selon un débit normal de 0,5 et 5 L/min par m³
20 d'enceinte, de préférence entre 0,5 et 3 L/min/m³, de préférence entre 0,5 et 2 L/min/m³ d'enceinte.

De préférence la montée en température est inférieure à 20°C/minute, de préférence inférieure à 10°C/minute. Cette rampe de montée en température comme la durée du palier peut être ajustée en fonction du volume de mélange et
25 de la puissance du réacteur.

La température maximale de traitement thermique est de préférence comprise entre 1600 et 2000°C, de préférence entre 1600 et 1800°C. De préférence, le palier à la température maximale est d'au moins une heure de préférence d'au moins deux heures.

30 De préférence, un palier intermédiaire est réalisé entre 600 et 1000°C et/ou une rampe plus faible typiquement au moins deux fois plus faible est pratiquée après 600°C afin d'éviter la décohésion du mélange et favoriser la réaction entre les particules.

Le refroidissement peut être libre ou forcé, de préférence selon une rampe négative inférieure à 20° C/min.

Selon le procédé de l'invention le rendement matière est supérieur à 80%, voire supérieur à 90% ou même supérieur à 95%, voire même supérieur ou égal à 98%.

5 La poudre brute obtenue appelée « crude » en anglais présente une granulométrie comprise typiquement entre 10 et 100 micromètres. Une opération de tamisage voire de concassage léger ou de mise en vibration permet d'éliminer les agglomérations et d'obtenir une poudre finement divisée dont le diamètre médian est compris entre 0,5 et 50 micromètres de grande pureté et très homogène. Après
10 broyage il est possible d'obtenir une poudre de taille micronique dont la dispersion de taille est très réduite du fait d'une taille de cristallite resserrée.

Une poudre obtenue avec le procédé précédent auquel a été appliqué lors de la synthèse de la poudre un ajout de sel de métal alcalin dans la proportion telle que spécifiée précédemment, présente une très grande homogénéité qui se traduit
15 par une dispersion de taille cristaux encore plus faible.

La poudre finale de TiB₂ présente en particulier une grande pureté et une dispersion de taille de particules très réduite permettant d'obtenir par frittage un corps céramique fritté ayant une porosité totale inférieure à 7% en volume sans recours à des ajouts de métaux de transition tels que Ni, Fe ou Co tout en
20 présentant une résistivité électrique très faible.

La poudre obtenue selon le procédé de l'invention permet également d'obtenir un corps céramique fritté sous forme d'une pièce dont toutes les dimensions sont au moins une dimension est supérieure à 5 cm sans déformation au frittage et sans fissure de retrait.
25

Un procédé de fabrication d'un corps céramique fritté utilisant la poudre selon l'invention comprend en particulier les étapes suivantes :

a) préparation d'une charge de départ comportant :

- la poudre de TiB₂ selon l'invention ou un mélange de poudres tel que
30 précédemment décrit, comprenant ladite poudre et une ou plusieurs poudres de frittage, notamment choisies parmi des poudres de diborure d'aluminium, de diborure de magnésium, de diborure de zirconium, de pentaborure de tungstène, d'hexaborure de calcium,

- 15 -

d'hexaborure de silicium, la pureté de ladite poudre de TiB_2 étant supérieure à 95% en masse, de préférence supérieure à 98% en masse, ladite poudre de TiB_2 représentant de préférence au moins 90% de la masse totale de la charge.

5 - un solvant aqueux, en particulier de l'eau déionisée, représentant de préférence :

i. moins de 20% de la masse totale de la charge dans le cas d'une mise en forme par coulage,

10 ii. moins de 15% de la masse totale de la charge dans le cas d'une mise en forme par extrusion,

iii. moins de 10%, de préférence moins de 7% de la masse totale de la charge dans le cas d'une mise en forme par pressage,

15 - de préférence, des additifs de mise en forme tels que des liants comme le PVA (polyvinylalcool), des plastifiants (comme le polyéthylène glycol), des lubrifiants,

b) mise en forme de la charge de départ sous la forme d'une préforme, de préférence par pressage, extrusion ou coulage,

c) démoulage après durcissement ou séchage,

20 d) optionnellement, séchage de la préforme, de préférence de manière jusqu'à ce que l'humidité résiduelle soit comprise entre 0 et 0,5% en poids,

25 e) chargement dans un four et cuisson de la préforme sous atmosphère inerte, de préférence sous argon, ou sous vide, de préférence à une température comprise entre 1600°C et 2200°C, de préférence selon une rampe de montée en température inférieure à 20°C/minute, de préférence inférieure à 10°C/minute. Cette rampe de montée en température comme la durée du palier peut être ajustée en fonction du volume de mélange et de la puissance du réacteur.

30 Toute technique de mise en forme connue de l'homme du métier peut être appliquée en fonction de la dimension de la pièce à réaliser dès lors que toutes les précautions sont prises pour éviter la contamination de la préforme. Ainsi le coulage en moule plâtre peut être adapté en utilisant des médias de graphite entre le moule et la préforme ou des huiles évitant un contact trop intime et une abrasion du moule par le mélange et finalement une contamination de la préforme. Ces précautions d'usage maîtrisées par l'homme du métier sont aussi

- 16 -

applicables à d'autres étapes du procédé. Ainsi lors du frittage le moule ou la matrice employée contenant la préforme sera de préférence en graphite.

Des techniques de pressage à chaud (ou « Hot Pressing »), de pressage isostatique à chaud (ou « Hot Isostatique Pressing ») ou de SPS (« Spark Plasma Sintering »)

5 sont particulièrement adaptées.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratif et ne limitent sous aucun des aspects décrits la portée de la présente invention.

Exemples :

10 Exemple 1 (comparatif) :

Le mélange de départ a été réalisé avec une poudre d'oxyde de titane de teneur massique supérieure à 95% de TiO_2 et de diamètre médian D_{50} de $0,8 \mu\text{m}$ principalement sous une forme cristallographique de rutile, une poudre de B_4C de teneur massique supérieure à 98% de B_4C et de diamètre médian D_{50} égal à $7 \mu\text{m}$

15 et du coke de pétrole, selon les proportions massiques respectives suivantes 64,53% de TiO_2 , 22,59% de B_4C et 12,89% de C. Un tel mélange correspond à un excès de carbure de bore de 1,2%. Un solvant isopropanol a été ajouté afin d'obtenir ensuite des granulés selon l'enseignement de la publication de la revue International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 25 (2007) page 345-
20 350 de C.Subramanian et al.

Deux échantillons de mélange ont été soumis à un traitement thermique sans balayage particulier et sous un vide de $4 \cdot 10^{-5}$ mbar dans un four selon une durée de palier de 2h respectivement à une température de 1600°C et 1820°C .

25 Exemple 2 (selon l'invention) :

Un mélange a été préparé dans les mêmes conditions que précédemment mais sans l'étape de granulation après traitement thermique, le broyage étant de 3 minutes au lieu de 30 minutes. De plus les poudres de départ sont constituées par une poudre d'oxyde de titane de teneur massique supérieure à 95% de TiO_2
30 (le reste étant essentiellement $\text{SiO}_2 < 2\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 2\%$, $\text{ZrO}_2 < 1\%$, et des traces de Fe) et de diamètre médian D_{50} de $10 \mu\text{m}$; une poudre de B_4C de teneur massique supérieure à 98% de B_4C et de diamètre médian D_{50} de $15 \mu\text{m}$ et une poudre de carbone black de diamètre médian D_{50} de $0,2 \mu\text{m}$ selon les proportions massiques respectives suivantes 63,6% de TiO_2 , 22,1% de B_4C et 14,3% de C. Un tel mélange

- 17 -

correspond à un excès de carbure de bore de 0,5% par rapport à la stœchiométrie de la réaction. Deux échantillons de mélanges ont été placés dans un creuset en graphite décrit précédemment selon la figure 3 servant d'enceinte soumis respectivement à un traitement thermique à 1600°C et 1800°C selon une durée de palier de 2h dans un four sous un balayage sous Argon de 1,25 L/ min/m³.

Exemple 3 (comparatif) :

Le mélange de départ a été réalisé comme celui l'exemple 2 mais le traitement thermique a été effectué sans balayage particulier et sous un vide de $4 \cdot 10^{-5}$ mbar dans un four selon une durée de palier de 2h à une température de 1600°C.

Exemple 4 (selon l'invention) :

Cet exemple diffère de l'exemple 2 en ce que le mélange de départ comprend un ajout supplémentaire de NaCl représentant 10% en poids du mélange sec avant traitement thermique à 1600°C.

Exemple 5 (comparatif) :

Cet exemple diffère de l'exemple 2 en ce que le mélange de départ comprend une poudre d'oxyde de titane de taille plus grande avant traitement thermique à 2000°C.

Pour chacun de ces exemples, le mélange brut pulvérulent est ensuite concassé légèrement et tamisé afin de séparer les agglomérats pour obtenir une poudre de particules sauf pour l'exemple 4 pour lequel un simple tamisage a été suffisant.

Exemple 6 (comparatif) :

Cet exemple se différencie de l'exemple 2 selon l'invention en ce que le balayage sous Argon est réglé à 0,25 L/ min/m³.

Exemple 7 (comparatif) :

Cet exemple se différencie de l'exemple 2 selon l'invention en ce qu'une poudre de B₄C de pureté >98% de B₄C en masse et de diamètre médian D₅₀ de l'ordre de 150 µm.

Exemple 8 (comparatif) :

- 18 -

Cet exemple se différencie de l'exemple 2 selon l'invention en ce que les proportions massiques respectives de poudre d'oxyde de titane, de poudre de B₄C et de carbone black sont les suivantes 62,5% de TiO₂, 23,2% de B₄C et 14,3% de C. L'excès de B₄C par rapport à la stœchiométrie de la réaction est d'environ 7,7%.

5 Le rendement matière a été effectué selon la procédure décrite précédemment dans la demande. Les caractéristiques de procédé sont regroupées dans le tableau 1 qui suit.

Les caractéristiques des poudres finales obtenues sont présentées dans le tableau 2 ci-après.

10

[Tableau 1]

	Diamètre	Ex. 1 comp.	Ex. 2 inv.	Ex. 3 comp.	Ex 4 inv.	Ex. 5 comp.	Ex. 6 comp.	Ex. 7 comp.	Ex. 8 comp.
matières premières du mélange									
Poudre d'oxyde de titane	D ₅₀ µm D ₉₀ µm	0,8 N.M	10 30	10 30	10 30	150 250	10 30	10 30	10 30
Poudre de carbure de Bore	D ₅₀ µm D ₉₀ µm	6,7 NM	15 30	15 30	15 30	15 30	15 30	150 220	15 30
Poudre de carbone	D ₅₀ µm D ₉₀ µm	18 NM	0,2 0,3	0,2 0,3	0,2 0,3	0,2 0,3	0,2 0,3	0,2 0,3	0,2 0,3
Poudre NaCl	D ₅₀ µm D ₉₀ µm	N.A	N.A	N.A	10 30	N.A	N.A	N.A	N.A
Excès B ₄ C/ Stoech. de réaction	%	1,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	7,7
Traitement thermique									
T max.	°C	1600/ 1820	1600/ 1800	1600	1600	2000	1600	1600	1600
Rampe	°C/min	10	5	5	5	5	5	5	5
Palier	h	3	2	2	2	2	2	2	2
Atmosphère		Vide	Argon	Vide	Argon	Argon	Argon	Argon	Argon
Pression	mbar	4.10 ⁻⁵	Atmos.	4.10 ⁻⁵	Atmos.	Atmos.	Atmos.	Atmos.	Atmos.
débit de balayage	L/min/ m ³ d'enceinte	aucun	1,25	aucun	1,25	1,25	0,25	1,25	1,25
Rendement	%	60	98	63	98	66	78	<70	N.M

N.M non mesuré ; N.A non applicable ; Atmos. = pression atmosphérique

[Tableau 2]

	Ex. 1 (comp.) 1600/1820 °C	Ex. 2 (inv.) 1600/1820C	Ex. 3 (comp.) 1600 °C	Ex. 4 (inv.) 1600 °C	Ex. 5 (comp) 2000 °C	Ex. 6 (comp) 1600 °C	Ex. 7 (comp) 1600 °C	Ex 8 (comp) 1600 °C
Caractéristiques physiques de la poudre obtenue après broyage(3 min)								
D ₅₀ poudre	0,8	2,2/2,9	1,8	1,8	3,8	N.M	3,8	N.M
D ₉₀ poudre	1,5	4,8/5,2	4,5	5,0	9,4	N.M	9,4	N.M
Chimie poudre finale % massique								
Ti (%)	>67/>67	>67	>67	>67	>67	N.M	N.M	N.M
B(%)	NM	32/31,8	28	32,1	32	N.M	N.M	N.M
O LECO (%)	2 à 4/ 0,5	0,8/0,5	0,2	1,2	2,3	N.M	N.M	2,1
C total LECO(%)	2 à 4/ 0,6	0,3/0,2	5,0	0,1	5,0	5,5	5,3	6,4
N LECO(%)	NM/ 0,5	0,1/ 0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
S LECO (ppm)	NM	300/150	150	30	900	300	300	300
Fe (ppm)	NM	785	5000	2200	3900	N.M	N.M	N.M
Li+Na+Rb +Cs(ppm)	NM	500	<500	<500	<500	N.M	N.M	N.M
Be+Mg+Ca +Sr+Ba (ppm)	NM	<500	<500	<500	<500	N.M	N.M	N.M
P (ppm)	NM	<500	<500	<500	<500	N.M	N.M	N.M
Si (ppm)	NM	<500	<500	<500	<500	N.M	N.M	N.M
Phases Diffr. RX	TiB ₂ , Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ B ₄ , C	TiB ₂ uniquem ent	TiB ₂ , Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ B ₄ , C	TiB ₂ uniquem ent	TiB ₂ , B ₄ C, C traces de SiC	N.M	TiB ₂ , B ₄ C	TiB ₂ , B ₄ C
Densité réelle	NM	4,4/4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4

N.M = non mesuré

On voit dans les données reportées dans les tableaux 1 et 2 que les poudres de TiB_2 obtenues par le procédé selon l'invention sont très pures et quasiment dépourvues de contaminants (en particulier oxygène, azote, carbone, soufre) avec en outre un très bon rendement de la réaction.

- 5 Des corps céramiques ont été réalisés à partir des poudres selon les exemples 2, 4, 6 et 8 précédents (celles obtenues à $1600^\circ C$) et deux autres corps céramiques ont été réalisés selon le même procédé que décrit ci-dessous mais le premier à partir de la poudre commerciale Höganäs de grade SE et le deuxième à partir de la poudre Japan New Metals de grade NF.
- 10 Chaque poudre a été mélangée avec 0,25% d'un additif de pressage (PVA) et 4,75% d'eau déionisée en masse par rapport à la masse de poudre de diborure de titane afin d'être pressée à froid sous une pression de 100 bars et de constituer un cylindre de diamètre 30 mm et d'épaisseur 10 mm. Après démoulage, chaque cylindre a été séché à $110^\circ C$ pendant 24 heures puis cuit sans pression à une
- 15 température de $1850^\circ C$ pendant 12h sous Argon.

La porosité des corps frittés obtenus a été déterminée en divisant le rapport exprimé en pourcentage de la masse volumique apparente mesurée par exemple selon ISO18754 sur la masse volumique absolue mesurée selon ISO5018. La

résistivité électrique est mesurée à la température ambiante ($20^\circ C$) selon la

20 méthode Van der Pauw à 4 points sur échantillon de diamètre 20-30 mm et d'épaisseur de 2,5mm.

Les caractéristiques des corps céramiques obtenus sont présentées dans le tableau 3 ci-après :

[Tableau 3]

Poudre employée (T° d'obtention)	exemple 2 (invention) ($1600^\circ C$)	exemple 4 (invention) ($1600^\circ C$)	Hogänas SE	Japan New Metals NF	exemple 6 (comparatif) $1600^\circ C$	exemple 8 (comparatif) $1600^\circ C$
Chimie poudre finale % massique						
O LECO (%)	0,8	1,2	1,5	1,4	N.M	2,1
C LECO(%)	0,3	0,1	0,5	0,4	5,5	6,4
N LECO(%)	0,1	0,1	0,7	0,6	0,1	0,1
S LECO (ppm)	300	30	NM	NM	900	900
Caractéristiques physiques du corps fritté obtenu						
Porosité totale % vol.	4,5	4,7	39,9	25,6	>20	>20
Résistivité à $25^\circ C$ (micro-ohm.m)	0,12	0,20	0,55	0,23	0,31	0,35

N.M = non mesuré

A la lecture des résultats reportés dans les tableaux précédents, on observe que les corps frittés selon l'invention présentent une résistivité très faible et une porosité très inférieure à celle des corps obtenus avec les poudres de TiB_2 commercialement disponibles. En outre les grains de TiB_2 utilisés présentent des taux de contaminants (oxygène, carbone et azote élémentaires notamment) bien inférieurs à ceux obtenus par un procédé tel que décrit dans l'art antérieur. Ces avantages ont pu être obtenus à partir d'une poudre selon l'invention après un simple broyage à la suite du traitement thermique, sans recourir à une étape de granulation supplémentaire.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une poudre de TiB_2 , comprenant la réduction d'oxyde de titane par du carbone en présence d'une source de bore, ledit procédé
- 5 consistant à chauffer un mélange de matières premières consistant en :
- a) une poudre d'oxyde de titane, de préférence sous la forme d'une poudre dont la teneur massique en TiO_2 est d'au moins 95% massique, et
 - b) une source de carbone de préférence dont la teneur massique en carbone est d'au moins 90%, et
 - 10 c) une poudre de carbure de bore de préférence dont la teneur massique en B_4C est d'au moins 90%,
 - à une température supérieure à $1500^\circ C$ et inférieure à $2000^\circ C$,
 - dans des proportions respectives conduisant à la réduction de l'oxyde de titane en borure de titane selon la réaction bilan :
- 15
$$2TiO_2 + B_4C + 3C \rightarrow 2TiB_2 + 4CO \quad (2)$$
- ledit procédé étant caractérisé en ce que :
- le diamètre médian de particules de la poudre de carbure de bore est compris entre 5 et 100 micromètres, et
 - le diamètre médian de particules de la poudre d'oxyde de titane est compris
 - 20 entre 5 et 80 micromètres, et
 - l'excès de carbure de bore est inférieur à 5% en masse par rapport à la quantité stœchiométrique nécessaire à la réaction (2)
 - la synthèse est effectuée dans une enceinte sous un flux de gaz inerte,
 - le débit de balayage du flux de gaz dans ladite enceinte est compris entre 0,5 et
 - 25 10 L/min par m^3 d'enceinte.
2. Procédé de synthèse d'une poudre de TiB_2 , selon la revendication 1, dans lequel le diamètre médian de particules de la poudre de carbure de bore est supérieur à 7 micromètres et/ou inférieur à 80 micromètres.
3. Procédé de synthèse d'une poudre de TiB_2 , selon une des revendications
- 30 précédentes, dans lequel le diamètre médian de particules de la poudre d'oxyde de titane est supérieur à 7 micromètres et/ou inférieur à 50 micromètres.
4. Procédé de synthèse d'une poudre de TiB_2 , selon une des revendications précédentes, dans lequel le rapport du diamètre médian de particules de la

poudre de carbure de bore sur celui de la poudre d'oxyde de titane est supérieur à 0,8 et/ou inférieur à 5.

5. Procédé de synthèse d'une poudre de TiB_2 , selon une des revendications précédentes, dans lequel la poudre d'oxyde de titane a une teneur massique $SiO_2 + Al_2O_3 + ZrO_2$ inférieure à 5%.

6. Procédé de synthèse d'une poudre de TiB_2 selon une des revendications précédentes, dans lequel la source de carbone est choisie parmi les coques, notamment le coke de pétrole, de charbon ou issu de la biomasse, le graphite ou le carbone black.

10 7. Procédé de synthèse d'une poudre de TiB_2 selon une des revendications précédentes, dans lequel le débit de balayage de gaz inerte est de 0,005 à 1 L/min/m³ d'enceinte/KW de puissance de chauffage de l'enceinte.

15 8. Procédé de synthèse d'une poudre de TiB_2 selon une des revendications précédentes, dans lequel le gaz inerte est un gaz noble de préférence choisi parmi l'argon ou l'hélium.

20 9. Procédé de synthèse d'une poudre de TiB_2 , selon une des revendications précédentes, dans lequel un sel de métal alcalin est rapporté au mélange selon une proportion comprise entre 0,5 et 15% en masse de métal par rapport à la masse de la source de carbone et des particules des poudres de carbure de bore et d'oxyde de titane.

10. Procédé de synthèse d'une poudre de TiB_2 , selon une des revendications précédentes, dans lequel ledit mélange comprend, en proportion massique, 62 à 65% d'oxyde de titane (TiO_2), 21 à 23% de carbure de bore (B_4C) et 13 à 15% de carbone (C), en particulier sous forme de noir de carbone.

25 11. Poudre de TiB_2 obtenue selon l'une des revendications précédentes dont le diamètre médian est compris entre 0,5 et 50 micromètres et dont la composition chimique comprend les teneurs élémentaires massiques suivantes :

- titane(Ti) : supérieure à 67%,
- bore(B) : supérieure à 28%,
- 30 - oxygène (O) : inférieure à 1,3%,
- carbone (C) : inférieure à 0,5%

- 24 -

- azote (N) : inférieure à 0,5%
- soufre (S) : inférieure à 400 ppm,
- fer (Fe) : inférieure à 0,45%,
- une somme Li+Na+Rb+Cs inférieure à 1 %,
- 5 - une somme des autres éléments inférieure à 2%.

12. Poudre de TiB_2 selon la revendication précédente dans laquelle la somme oxygène (O) + azote (N) + carbone (C) est inférieure à 1,5%.

13. Poudre de TiB_2 selon l'une des revendications 11 ou 12 dans laquelle le diamètre médian est compris entre 0,5 et 50 micromètres et dont la composition chimique comprend les teneurs élémentaires massiques suivantes :

- titane (Ti) : supérieure à 68% et inférieure à 72%
- bore (B) : supérieure à 29% et inférieure à 33%
- carbone (C) : inférieure à 0,5%
- oxygène (O) : inférieure à 1% ou soufre (S) : inférieure à 300 ppm,
- 15 - azote (N) : inférieure à 0,5%
- fer (Fe) : inférieure à 0,4%
- de préférence silicium (Si) inférieure à 0,1%
- de préférence phosphore (P) inférieure à 0,3%
- de préférence une somme des alcalino-terreux (Be+Mg+Ca+Sr+Ba)
- 20 inférieure à 0,25 %.

14. Poudre de TiB_2 selon l'une des revendications 11 à 13 comprenant uniquement une phase cristallisée de TiB_2 , telle que mesurée par diffraction des rayons X.

15. Mélange comprenant entre 90% et 99,9% massique d'une poudre de TiB_2 selon l'une des revendications 11 à 14 et entre 0,1 et 10% massique d'une ou plusieurs poudres de frittage choisies parmi des poudres de diborure d'aluminium, de diborure de magnésium, de diborure de zirconium, de pentaborure de tungstène, d'hexaborure de calcium, d'hexaborure de silicium, de préférence dont la pureté est supérieure à 95% en masse.

- 25 -

16. Procédé de fabrication d'un corps céramique fritté comprenant les étapes suivantes :

a) préparation d'une charge de départ comportant :

- la poudre de TiB_2 selon la revendication 11 à 14 ou le mélange de poudres selon la revendication 15,
- un solvant aqueux, en particulier de l'eau déionisée,
- de préférence, des additifs de mise en forme,

b) mise en forme de la charge de départ sous la forme d'une préforme,

c) démoulage après durcissement ou séchage,

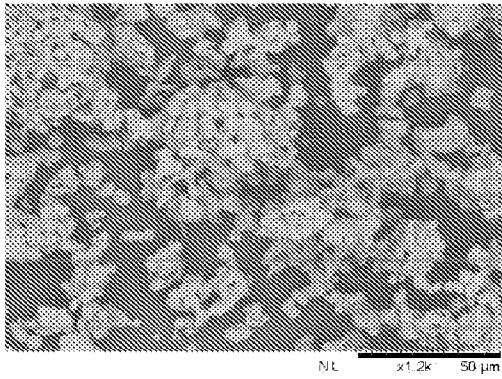
d) optionnellement, séchage de la préforme, de préférence de manière jusqu'à ce que l'humidité résiduelle soit comprise entre 0 et 0,5% en poids,

e) chargement dans un four et cuisson de la préforme sous atmosphère inerte, de préférence sous argon, ou sous vide, de préférence à une température comprise entre 1600°C et 2200°C.

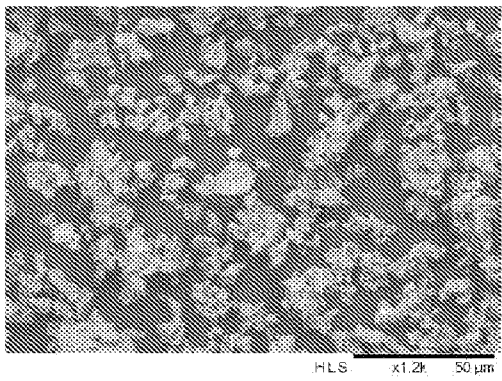
17. Corps céramique fritté obtenu par un procédé selon la revendication précédente.

18. Utilisation du corps céramique fritté selon la revendication précédente comme tout ou partie d'une membrane, d'un blindage ou d'un élément de protection antibalistique, d'un revêtement ou d'un bloc réfractaire, d'un revêtement ou d'un bloc d'anode ou d'un revêtement ou d'un bloc de cathode, d'un échangeur de chaleur, un creuset de fusion de métal, en particulier de métal non-ferreux, un outil de coupe.

[Figure 1]



[Figure 2]



[Figure 3]

