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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
20 juillet 2023 (20.07.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/135389 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 35/04 (2006.01) *C04B 35/58* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2023/050036

(22) Date de dépôt international :
10 janvier 2023 (10.01.2023)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2200195 11 janvier 2022 (11.01.2022) FR

(71) Déposant : **SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHE ET D'ETUDES EUROPEEN** [FR/FR] ; SAINT-GOBAIN C.R.E.E., Tour Saint-Gobain, 12 place de l'Iris, 92400 COURBEVOIE (FR).

(72) Inventeurs : **AVHAD, Mangesh Ramesh** ; C/O SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN, 550 Avenue Alphonse Jauffret - CS 20224, 84306 CAVAILLON CEDEX (FR). **SAN-MIGUEL, Laurie** ; C/O SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN, 550 Avenue Alphonse Jauffret - CS 20224, 84306 CAVAILLON CEDEX (FR). **CHAMPION, Thibault** ; C/O SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDE EUROPEEN, 550 Avenue Alphonse Jauffret - CS 20224, 84306 CAVAILLON CEDEX (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE** ; 39, Quai Lucien Lefranc, 93300 AUBERVILLIERS (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2023/135389 A1

(54) **Title:** METHOD FOR DRY-METHOD SYNTHESIS OF A DIBORIDE POWDER

(54) **Titre :** PROCEDE DE SYNTHESE D'UNE POUDRE DE DIBORURE PAR VOIE SECHE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for dry-method manufacture of a diboride powder MB2, wherein M is a chemical element belonging to group 4 of the periodic table, from the reduction of an oxide MO2 of the element M according to the reaction MO2 + B2O3 + yR + xA2O → MB2 + A2xRyO5+x, wherein R is a reducing element selected from Al, Si, Ti, Zr, Hf, Y, Sc and the lanthanides and A2O is an oxide of an alkali element A. The invention also relates to a powder obtained by means of said method.

(57) **Abrégé :** Procédé de fabrication d'une poudre de diborure MB2 par voie sèche où M est un élément chimique appartenant au groupe 4 du tableau périodique, à partir de la réduction d'un oxyde MO2 dudit d'élément M selon la réaction bilan MO2 + B2O3 + yR + xA2O → MB2 + A2xRyO5+x, dans laquelle R est un élément réducteur choisi parmi Al, Si, Ti, Zr, Hf, Y, Sc, et les lanthanides et A2O est un oxyde d'élément alcalin A. Poudre obtenue par ledit procédé.

Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE SYNTHESE D'UNE POUDRE DE DIBORURE PAR VOIE SECHE

L'invention concerne un nouveau procédé de fabrication ou de synthèse de diborure d'élément du groupe 4 du tableau périodique, en particulier de diborure de titane.

Les diborures d'élément du groupe 4 du tableau périodique, notamment le diborure de titane, le diborure de zirconium ou le diborure d'Hafnium, présentent de nombreux avantages dont une réfractarité et une ténacité élevée et une excellente inertie chimique.

Le diborure de titane en particulier est un matériau céramique présentant une densité peu élevée (environ 4,5 g/cm^3), une dureté élevée, une conductivité thermique élevée et une résistivité électrique faible. Ceci en fait un matériau potentiellement intéressant pour plusieurs applications comme des applications réfractaires où la conduction thermique et la conduction électrique élevée sont un atout, notamment les échangeurs de 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 ou le blindage ou encore un revêtement anti-abrasion.

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

Les diborures n'existent pas à l'état naturel. Le diborure de titane en particulier 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 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 :

$$TiO_2\ (s) + B_2O_3\ (s) + 5C\ (s) \rightarrow TiB_2\ (s) + 5CO\ (g) \quad (1)$$

Ce procédé présente cependant un rendement matière théorique de 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 :

$$2\ TiO_2 + B_4C + 3C \rightarrow 2\ TiB_2 + 4CO \quad (2)$$

L'avantage d'une telle réaction est son rendement matière théorique plus élevé (55,4%) et donc moins de dégagement de monoxyde de carbone mais elle présente pour inconvénient d'exiger une température de réaction supérieure à 1600°C et génère une quantité de CO sous forme gazeuse non négligeable, ce qui pose des problèmes d'hygiène, sécurité et environnement.

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

Une autre solution connue consiste en une réduction métallo-thermique en utilisant à la place du Carbone un élément sous forme métallique tel que Al, Si, Mg, Ca. Les réactions exothermiques liées à l'emploi de ces réactifs produisent des diborures par synthèse auto-propagée à haute température (SHS) mais conduisent à la conversion incomplète des réactifs, ce qui nécessite classiquement une seconde réaction typiquement avec de l'acide borique H_3BO_3 afin d'obtenir un meilleur taux de conversion en diborure.

Une autre solution consiste également en une synthèse dans un milieu de sels fondus ou en solution. La demande de brevet publiée sous WO2020073767A1 de l'Université des Sciences et Techniques de Wuhan propose ainsi une méthode de préparation d'une poudre de TiB2 ou (Zr,Hf)B2 moins couteuse et plus respectueuse de l'environnement à partir d'un mélange comprenant une source de titane (ou de zirconium ou d'hafnium), une source de bore, un agent réducteur (Si ou Al sous forme métallique) et un sel alcalin. Le sel alcalin peut être choisi parmi un hydrate, un silicate ou un carbonate de sodium, de lithium ou de potassium afin de former une phase liquide à basse température. L'ajout du silicate conduit cependant à des produits de réaction difficilement séparables. L'ajout de carbonate(s) pose le problème du dégagement de CO2 dû à la décomposition du carbonate lors de la réaction de synthèse.

Le but de l'invention est ainsi d'améliorer les procédés de synthèse précédemment décrits afin d'obtenir une poudre de diborure d'élément du groupe 4 du tableau périodique, en particulier de TiB_2 :

-fine, c'est-à-dire typiquement une poudre de diamètre médian compris entre 0,5 et 50 micromètres ;

-de meilleure pureté, c'est à dire dont la teneur massique élémentaire en la somme des contaminants suivants : l'oxygène (O) , le soufre (S) , le carbone (C), l'azote (N) , le fer (Fe), le phosphore (P), le silicium (Si) et/ou l'Aluminium (Al) en particulier sous forme métallique, le cobalt (Co), le nickel (Ni), les alcalins (Li+Na+K+Rb+Cs), les alcalino-terreux (Be+Mg+Ca+Sr+Ba) est inférieure à 5%, et de préférence c'est-à-dire dont la teneur massique élémentaire totale en contaminants est inférieure à 3%, voire inférieure ou égale à 2% ;

tout en présentant :

-un rendement matière satisfaisant, par exemple d'au moins 20%;

-une capacité aisée d'extraction de ladite poudre de diborure des produits de réaction ;

-un très faible, de préférence pas de, dégagement de CO ou CO_2 et

-sans recourir à un procédé industriel trop complexe pour la synthèse de poudre.

Résumé de l'invention :

En particulier, selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé alternatif de fabrication d'une poudre de diborure d'élément du groupe 4 du tableau périodique, en particulier de diborure de titane TiB_2, à une température à inférieure à 1500°C, de préférence inférieure à 1400°C, de préférence inférieure à 1300°C, voire 1200°C répondant à ce but grâce à un choix approprié de poudres de départ, sans utilisation de solvant ni de surfactant.

Plus précisément, la présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une poudre de diborure MB_2 où M est un élément chimique appartenant au groupe 4 du tableau périodique, par réduction d'un oxyde MO_2 dudit élément M, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- préparation d'un mélange de matières premières comprenant, et de préférence consistant en :

a) une poudre dont la teneur massique en ledit oxyde MO_2 est d'au moins 95% et

b) une poudre comprenant un oxyde de bore ou un précurseur d'oxyde de bore, dont la teneur massique en bore, exprimée en B_2O_3, est d'au moins 30% ; et

c) une poudre métallique d'au moins un élément réducteur R, R étant choisi parmi Al, Si, Ti, Zr, Hf, Y, Sc, les lanthanides ; et

d) une poudre d'oxyde d'élément alcalin A, dont la teneur massique en A_2O est d'au moins 70% ;

dans les proportions respectives conduisant, de préférence correspondant, à la réaction bilan suivante, exprimée selon lesdits MO_2, B_2O_3, R et A_2O :

$MO_2 + B_2O_3 + yR + xA_2O \rightarrow MB_2 + A_{2x}R_yO_{5+x}$ (3)

- chauffage dudit mélange dans une enceinte sous un flux de gaz rare, à une température supérieure à 600°C et inférieure à 1500°C, pour l'obtention du composé MB_2,

ledit mélange de matières premières présentant les caractéristiques suivantes:

-le diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde MO_2 est compris entre 1 et 100 micromètres ; et

- le diamètre médian de particules de la poudre comprenant un oxyde de bore ou un précurseur d'oxyde de bore est compris entre 5 et 200 micromètres ; et

- x est supérieur ou égal à 1

- y est supérieur à 0,5.

Selon des modes de réalisations préférés mais non limitatifs de la présente invention, qui peuvent être le cas échéant combinés entre eux :

- La somme massique de la poudre dont la teneur massique en ledit oxyde MO_2 est d'au moins 95%, de la poudre comprenant un oxyde de bore ou un précurseur d'oxyde de bore, de la poudre métallique d'au moins un élément réducteur R et de la poudre d'oxyde d'élément alcalin A représentent plus de 80% poids dudit mélange, ou même pour plus de 90% poids, voire plus de 95% poids dudit mélange.

- La poudre dont la teneur massique en oxyde MO_2 est d'au moins 95% comprend plusieurs oxydes MO_2, en particulier est un mélange de TiO_2, ZrO_2 et/ou HfO_2.

-La poudre dont la teneur massique en ledit oxyde MO_2 est d'au moins 95% comprend un oxyde mixte avec au moins deux éléments M différents, M étant choisi parmi Ti, Zr et Hf,

- La poudre est constituée de l'oxyde MO_2, de préférence est constituée d'oxyde de titane.

-La poudre comprend un oxyde de bore ou un précurseur d'oxyde de bore, dont la teneur massique en bore exprimée sous forme B_2O_3, est d'au moins 40%.

- La poudre métallique comprend au moins un élément réducteur R choisi parmi l'élément aluminium (Al) et/ou silicium (Si).

- La poudre d'oxyde d'élément alcalin A, de préférence de l'oxyde de sodium (Na_2O), présente une teneur massique en A_2O est d'au moins 80%

- La teneur en hydroxyles (OH) de la poudre d'oxyde d'élément alcalin A, calculée sous forme de la masse d'OH sur la masse A_2O est de préférence inférieure à 30%, de manière plus préférée inférieure à 20%, ou même inférieure à 10%, voire inférieure à 5% ou même sensiblement nulle.

- Le débit de balayage du flux de gaz dans ladite enceinte étant compris entre 0,5 et 10 L/min par m^3 d'enceinte.

- Le diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde MO_2 est compris entre 30 et 100 micromètres, de préférence encore entre 30 et 50 micromètres.

- Le diamètre médian de particules de la poudre comprenant de l'oxyde de bore est compris entre 10 et 100 micromètres.

- la teneur totale dudit mélange de matières premières en oxyde d'alcalin, calculée sous forme A_2O, est égale ou supérieure à la quantité nécessaire à ladite réaction (3), tel que x est supérieur à 1, de préférence x est compris entre 1,5 et 5, de préférence encore x est compris entre 1,5 et 2.

-la teneur massique résiduelle en H_2O dudit mélange de matières premières est inférieure à 5%, telle que mesurée à une température de 400°C à la pression atmosphérique.

-y est supérieur à 1.

Selon un mode possible, le mélange de matières premières comprend une poudre d'oxyde MO_2 d'un premier élément chimique M appartenant au groupe 4b du tableau périodique et une deuxième poudre d'oxyde MO_2 d'un deuxième

élément chimique M appartenant au groupe 4b du tableau périodique différent du premier élément, M étant choisi parmi Ti, Zr, ou HfO_2.

Selon un autre mode, qui peut être combiné au précédent, le mélange de matières premières comprend au moins une poudre d'oxyde MO_2 dans lequel M est un mélange d'au moins deux, de préférence deux, éléments chimiques appartenant au groupe 4b du tableau périodique.

Comme il sera décrit plus en détail par la suite, une telle combinaison de paramètres permet avantageusement d'obtenir une poudre fine de de diborure MB_2 de grande pureté avec un rendement matière satisfaisant, à l'aide d'un procédé ne dégageant pas ou peu de CO ou CO_2 et permettant une capacité aisée d'extraction de ladite poudre de diborure sans recourir à un procédé de synthèse de poudre industriellement trop complexe.

Les proportions respectives conduisant à la réduction de l'oxyde d'élément M en diborure d'élément M sont les quantités sensiblement stœchiométriques des différents réactifs mentionnés dans les points a) à d) précédents conduisant à la réaction bilan (3).

Par exemple, dans le cas de l'utilisation d'un précurseur d'oxyde de bore du type $Na_2B_4O_7$, une mole de B_2O_3 dans la réaction (3) correspond à un apport d'une demi-mole du réactif $Na_2B_4O_7$.

Ainsi, la réaction bilan (3) s'écrit, dans le cas de l'utilisation d'oxyde de bore B_2O_3 :

$$MO_2 + B_2O_3 + R + xA_2O \rightarrow MB_2 + A_{2x}RO_{5+x}$$

La réaction bilan (3) s'écrit, dans le cas de l'utilisation d'un précurseur d'oxyde de bore $Na_2B_4O_7$:

$$MO_2 + B_2O_3 + yR + xA_2O \rightarrow MB_2 + A_{2x}R_yO_{5+x}$$

avec M=Ti A=Na R=Al x=5/3 et y=10/3

En particulier, à la différence des procédés de synthèse utilisant des sels fondus ou une mise en solution dans un solvant notamment de l'eau, le procédé selon l'invention par voie sèche et notamment par l'utilisation d'une poudre d'oxyde d'élément alcalin A faiblement ou non hydroxylée plutôt que l'usage de sel alcalin en solution comme cela est décrit par exemple par WO2020073767A1 permet avantageusement une réaction optimale, c'est-à-dire avec un bilan matière maximal, tout en permettant une séparation aisée de la poudre de diborure d'élément M après synthèse dans l'enceinte.

Selon d'autres modes de réalisations préférés de la présente invention, qui peuvent être le cas échéant combinés entre eux :

- Le précurseur d'oxyde de bore est choisi parmi les composés dans lesquels le bore est sous une forme non carburée, non métallique et sous une forme autre qu'un sel, et en particulier autre que celle d'un halogénure, par exemple le nitrure de bore.
- L'oxyde de bore est choisi parmi B_2O_3, le métaborate de sodium de formule chimique $NaBO_2$, le borax anhydre de formule $Na_2B_4O_7$, ou d'autres borates tels que le borax naturel de formule $Na_2B_4O_7.10H_2O$, la tincalconite de formule $Na_2B_4O_7.5H_2O$ la kernite de formule $Na_2B_4O_7.4H_2O$, l'ulexite de formule $NaCaB_5O_9.8H_2O$, la proberite $NaCaB_5O_9.5H_2O$, la sassolite de formule H_3BO_3. De préférence l'oxyde de bore est choisi parmi le métaborate de sodium de formule chimique $NaBO_2$, le borax anhydre de formule $Na_2B_4O_7$, ou d'autres borates tels que le borax naturel de formule $Na_2B_4O_7.10H_2O$, la tincalconite de formule $Na_2B_4O_7.5H_2O$ la kernite de formule $Na_2B_4O_7.4H_2O$, l'ulexite de formule $NaCaB_5O_9.8H_2O$, la proberite $NaCaB_5O_9.5H_2O$;
- La poudre comprenant de l'oxyde de bore est une poudre de borate d'alcalin anhydre, de préférence une poudre de borate de soude anhydre.
- Le diamètre médian (D_{50}) de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde MO_2 est supérieur à 7 micromètres, de préférence supérieur ou égal à 10 micromètres et/ou inférieur à 50 micromètres, voire inférieur à 30 micromètres.
- Le diamètre D_{90} de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde MO_2 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.
- Le diamètre médian (D_{50}) de particules de ladite poudre comprenant de l'oxyde de bore est supérieur à 10 micromètres, de préférence supérieur ou égal à 30 micromètres et/ou inférieur à 100 micromètres, voire inférieur à 50 micromètres.
- Le diamètre médian (D_{50}) de particules de ladite poudre métallique de réducteur R est supérieur à 10 micromètres, de préférence supérieur ou égal à 30 micromètres et/ou de préférence inférieur à 100 micromètres, de préférence inférieur 50 micromètres, voire inférieur à 30 micromètres.

- La poudre d'oxyde d'élément alcalin A est une poudre sous forme de granules dont la taille est supérieure à 30 micromètres et/ou inférieur à 100 micromètres.
- Le rapport du diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant de l'oxyde de bore sur le diamètre médian de particules de ladite poudre d'oxyde de métal M est inférieur à 30, de préférence est inférieur ou égal à 10 et/ou supérieur à 5, de préférence supérieur à 2. Ce rapport permettant d'optimiser le taux de conversion en diborure d'élément M.
- Le rapport du diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant de l'oxyde de bore sur le diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde MO_2, est inférieur à 10 et/ou supérieur à 1.
- A est l'élément Na.
- R est l'élément Al et/ou Si
- M est l'élément Ti, A est l'élément Na et R est l'élément Al et/ou Si.
- La poudre comprenant l'oxyde MO_2, est une poudre d'oxyde de titane, de préférence une poudre de rutile ou d'anatase, de préférence encore de rutile.
- La teneur massique SiO_2+Al_2O_3+Fe2O3+Na2O+K2O+CaO+MgO de la poudre comprenant l'oxyde MO_2, de préférence l'oxyde de titane, est inférieure à 5%. De préférence, la teneur massique en SiO_2 de la poudre comprenant l'oxyde MO_2, de préférence l'oxyde de titane, est de préférence inférieure ou égale à 2%. La teneur massique en Al_2O_3 de ladite poudre comprenant l'oxyde MO_2, de préférence l'oxyde de titane, est de préférence inférieure ou égale à 2%. De préférence, la teneur massique en Fe2O3+Na2O+K2O+CaO+MgO de ladite poudre comprenant l'oxyde MO_2, de préférence l'oxyde de titane, est de préférence inférieure ou égale à 1%. De préférence, la teneur massique en la somme des éléments carbone (C) + azote (N) de ladite poudre comprenant l'oxyde MO_2, de préférence l'oxyde de titane, est de préférence inférieure ou égale à 1%, de préférence inférieure ou égale à 0,5%.
- Hormis la poudre métallique de réducteur R qui peut contenir cet élément lorsqu'il s'agit en particulier de poudre de silicium, la teneur massique du mélange des matières premières avant réaction en l'élément silicium (Si), exprimée sous forme de SiO_2, est de préférence inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%.

- Les matières premières ont été préalablement séchées à une température comprise entre la température ambiante et 150°C.
- La température de synthèse c'est-à-dire de chauffe dans ladite enceinte est supérieure à 700°C, de préférence supérieure à 800°C et/ou inférieure à 1400°C, de préférence inférieure à 1300°C, de manière plus préférée inférieure à 1200°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).
- Le gaz balayant l'enceinte est de préférence un gaz noble, par exemple de l'Argon ou de l'Hélium, de préférence encore l'argon. De préférence, le gaz balayant l'enceinte, de préférence un gaz noble, est amené, dans l'enceinte, au contact du mélange de matières premières. Le débit est de préférence de 0,5 à 5L/min par m^3 d'enceinte, de préférence entre 0,5 et 3 L/min par m^3, de préférence entre 0,5 et 2 L/min par m^3 d'enceinte. Un balayage trop faible conduit à une réaction incomplète, plus particulièrement à des résidus indésirables présents dans la poudre finale de diborure MB_2.
- Un ratio de débit de balayage de gaz non oxydant de 0,005 à 1 L/min par m^3 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 m^3 d'enceinte et par KW de puissance de chauffage de l'enceinte.

Après réaction, la poudre brute de diborure d'élément du groupe 4 du tableau périodique finement divisée peut être aisément extraite du mélange brut issu de l'enceinte après l'étape de chauffage.

Selon un mode possible, une opération de tamisage, typiquement à un diamètre de 100 micromètres, de préférence de 50 micromètres, voire de concassage léger ou de mise en vibration permet d'éliminer les agglomérations et de séparer la poudre brute de diborure d'élément M. Une suspension est réalisée en ajoutant au mélange brut précédemment broyé un solvant, de préférence de l'eau déionisée, selon un ratio massique de 1 part de mélange brut pour au moins 20, de préférence 50 parts de solvant. Ladite suspension est filtrée à une taille optimale typiquement inférieure à 30 micromètres, de préférence inférieure à 20 micromètres afin de laisser passer le liquide comprenant les résidus très fins des autres produits de la réaction (3). Le retentât de filtration, constitué par la poudre

de diborure d'élément M, est ensuite calciné ou séché, de préférence sous air, à une température supérieure à 80°C, de préférence supérieure à 100°C et/ou de préférence inférieure à 300°C, de préférence inférieure à 200°C, de préférence inférieure à 150°C.

Selon un mode possible, ledit liquide résultant de la filtration de la suspension décrite précédemment comprenant des produits de la réaction (3) hormis la poudre de diborure d'élément M est traité thermiquement en présence d'eau et d'une solution basique afin de former un hydrate de l'élément R et un hydroxyde d'alcalin. Ce mode permet de valoriser le produit de la réaction (3) de formule $A_{2x}R_yO_{5+x}$. De préférence ce mode possible est particulièrement avantageux dans le cas où l'élément R est Al et l'alcalin A est le sodium.

L'invention concerne également une poudre de diborure d'élément M du groupe 4 du tableau périodique, en particulier une poudre de diborure de titane TiB_2, obtenue selon le procédé précédent.

Ladite poudre comprend plus de 95% en masse du composé MB_2, M étant choisi parmi Ti, Zr et Hf. Le diamètre médian de particules de cette poudre est compris entre 0,5 et 50 micromètres, et elle comprend en outre les teneurs massiques suivantes :

- oxygène élémentaire (O) : inférieure à 1,3%, de préférence inférieure à 1,2%, de préférence inférieur à 1% ou même inférieur à 0,5% ;
- carbone élémentaire (C) : inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,1% ;
- azote élémentaire (N) : inférieure à 0,5% ; de préférence inférieure à 0,1% ;
- soufre élémentaire (S) : inférieure à 400 ppm, de préférence inférieure à 300 ppm ou même inférieure à 150 ppm, voire même inférieure à 100 ppm ou inférieure à 50 ppm ;
- fer élémentaire (Fe) : inférieure à 0,45%, de préférence inférieure à 0,4% ;
- nickel élémentaire (Ni) : inférieure à 0,4%, de préférence 0,2%, voire inférieure à 0,1% ;
- cobalt élémentaire (Co) : inférieure à 0,4%, de préférence 0,2%, voire inférieure à 0,1% ;

- somme élémentaire des alcalins Li+Na+K+Rb+Cs : inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5% ;

- somme élémentaire des alcalino-terreux (Be+Mg+Ca+Sr+Ba) : inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5% ou même inférieur à 0,25% ;

- teneur en élément R sous forme métallique : inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%, de préférence encore inférieure à 0,5%, R étant de préférence différent de M, R étant au moins un élément choisi parmi Al, Si, Ti, Zr, Hf, Y, Sc, les lanthanides,

la somme des autres éléments étant inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%.

De préférence, la somme élémentaire oxygène (O) + azote (N)+ carbone (C) de la poudre de diborure d'élément M est inférieure à 1,5%, ou même inférieure ou égale à 1,2%.

De préférence, la teneur massique de silicium (Si) sous forme métallique de la poudre de diborure d'élément M est inférieure à 0,1 %.

De préférence, la teneur massique d'aluminium (Al) sous forme métallique de la poudre de diborure d'élément M est inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%.

De préférence, la poudre finale de MB_2 selon l'invention ne comprend pas de phases cristallisées telle que des phases M_2O_3, M_3B_4 tel que mesurées (détectable) par diffraction des rayons X. De préférence ladite poudre comprend uniquement une phase cristallisée de MB_2, tel que mesurée (détectable) par diffraction des rayons X.

De préférence le ratio $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ de diamètre équivalent des particules de la poudre brute, c'est-à-dire de la poudre après extraction du mélange brut issu de l'enceinte après l'étape de chauffage, en particulier après séparation du produit de la réaction (3) de formule $A_{2x}R_yO_{5+x}$, est inférieur à 2, de préférence inférieur à 1,5, de préférence encore inférieur à 1,2 ou même inférieur à 1. Les percentiles D_{10}, D_{50} et D_{90} étant les diamètres correspondant respectivement aux pourcentages de 10%, 50% et 90% sur la courbe cumulée de distribution de diamètre de grains en volume classées par ordre croissant de ladite poudre.

Si M = Ti, la teneur élémentaire massique de Ti est de préférence supérieure à 68% et/ou inférieure à 72% et la teneur élémentaire massique en bore est de préférence supérieure à 29% et/ou inférieure à 33%. De préférence, la teneur élémentaire massique en phosphore est inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2% ou même inférieure à 0,1%.

Une telle poudre de diborure d'élément M du groupe 4 du tableau périodique, en particulier une poudre de TiB_2, de grande pureté et de granulométrie fine et régulière 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 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, M est Ti.

Ladite poudre de diborure d'élément M du groupe 4 du tableau périodique est alors une poudre du composé TiB_2 qui comprend en outre une ou plusieurs des teneurs massiques suivantes :

- titane (Ti) : supérieure à 68% et/ou inférieure à 72%,
- bore (B) : supérieure à 29% et/ou inférieure à 33%.
- oxygène (O) : inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%, ou soufre (S) inférieure à 400ppm, inférieure à 300ppm, inférieure à 100ppm, de préférence inférieure à 50 ppm,
- de préférence phosphore (P) : inférieure à 0,3% de préférence inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1%,

Ladite poudre de diborure d'élément M du groupe 4 du tableau périodique est alors une poudre de TiB_2 dont la composition chimique comprend les teneurs élémentaires massiques suivantes :

-titane (Ti) : supérieure à 68% et/ou inférieure à 72%,

- bore (B) : supérieure à 29% et/ou inférieure à 33%,

- de préférence phosphore (P) inférieure à 0,3%,

- aluminium métallique : inférieure à 2%,

- silicium métallique : inférieure à 1%.

Le ratio $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ de diamètre équivalent des particules de la poudre de MB_2 est avantageusement inférieur à 1,5, de préférence encore inférieur à 1,2 ou même inférieur ou égal à 1,0.

L'invention concerne également un mélange comprenant entre 90 et 99,9% massique diborure d'élément M du groupe 4 du tableau périodique ou même constitué par une poudre de diborure d'élément M du groupe 4 du tableau périodique, de préférence de diborure de titane (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, optionnellement de diborure de zirconium si M=Ti ou Hf, dont la pureté est supérieure à 95% en masse, de préférence 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.

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 :
   - la poudre de diborure d'élément M du groupe 4 du tableau périodique, de préférence de TiB_2 et/ou $(Zr,Hf)B_2$ de préférence 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,

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,

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 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 revêtement anti-abrasion, 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, 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.

Définitions :

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 donnés en poids, sur la base de matière séchée.

- On entend par oxyde de bore tout oxyde comprenant du bore et de l'oxygène, avec éventuellement au moins un autre élément notamment choisi parmi Na, Ca, l'oxyde étant éventuellement hydraté.

-On entend ici par précurseur d'oxyde de bore une poudre comprenant l'élément bore (B) qui par oxydation, par exemple par chauffage sous un gaz oxydant, de préférence sous air, à une température inférieure à 600°C, ou par contact avec un oxyde présent dans le mélange de matières premières s'oxyde afin de produire le réactif B_2O_3 présent dans l'équation chimique de la réaction (3).

- Le rendement matière est calculé en divisant la masse de poudre brute de diborure d'élément M obtenue divisée par celle du mélange sec de poudre des réactifs (humidité inférieure à 5%) avant traitement thermique.

-Par mélange brut il est entendu le mélange directement obtenu à la sortie de l'enceinte après chauffage et réaction du mélange de matières premières et avant traitement supplémentaire d'extraction de la poudre brute de diborure d'élément M par exemple par un criblage ou un léger broyage.

-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 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. On peut également déterminer les percentiles D_{10} et D_{90} d'une poudre de grains ou de particules qui sont les diamètres correspondant respectivement aux pourcentages de 10% et 90% sur la courbe cumulée de distribution de diamètre de grains en volume classées par ordre croissant.

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

En particulier les teneurs massiques suivantes en :

- O, N, C, et S sont mesurées par analyseur de la marque LECO®,

- Si, Al, Co, Ni, alcalins (Li+Na+K+Rb+Cs), alcalino-terreux (Be+Mg+Ca+Sr+Ba), Fe, P peuvent être déterminées par ICP (« Induction Coupled Plasma » en anglais),

-les teneurs en élément M (en particulier Ti, Zr, Hf) sont de préférence déterminées par ICP.

- Aluminium sous forme métallique ou en Silicium sous forme métallique ou composé MB_2 peuvent être déterminées par diffraction aux rayons X.

- la teneur en hydroxyles (OH) de la poudre d'oxyde d'élément alcalin A, peut être mesurée par PH-métrie.

- la densité réelle sur poudre est mesurée par pycnométrie à hélium, par exemple à l'aide d'un équipement AccuPyc1330 de Micromeritics.

-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 selon l'exemple 2 selon l'invention.

La figure 2 montre la poudre brute selon l'exemple 1 comparatif.

La figure 3 montre la poudre brute de l'exemple 3 comparatif.

Description détaillée

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 matières premières de départ comprend :

-une poudre comprenant l'oxyde MO_2 (par exemple une poudre d'oxyde de titane, de préférence de rutile ou d'anatase) dont la teneur massique en MO_2 est d'au moins 95%, et

-une poudre comprenant un oxyde de bore ou un précurseur d'oxyde de bore dont la teneur massique en élément Bore (B), exprimée en B_2O_3, est d'au moins 30% ;

-une poudre métallique d'un élément réducteur R choisi parmi Al, Si, Ti, Zr, Hf, Y, Sc, et les lanthanides, leur mélange ou leur alliage, dont la teneur massique en éléments autres que Al, Si, Ti, Zr, Hf, Y, Sc, et les lanthanides est inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%, par exemple une poudre de l'élément aluminium (Al) et/ou de l'élément silicium (Si), et

-une poudre d'oxyde d'élément alcalin A, dont la teneur massique en A_2O est d'au moins 70%, de préférence au moins 80%, de préférence d'au moins 90%, de préférence au moins 95%, de préférence au moins 98%, de manière plus préférée une poudre d'oxyde de sodium (Na_2O) de pureté supérieure d'au moins 99%,

Il est réalisé dans les conditions standards pour l'homme de l'art. 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.

Si nécessaire les certaines matières premières telles que les borates ou la poudre d'oxyde d'élément alcalin peuvent être séchées voire calcinées afin de réduire leur teneur en H2O ou en hydroxyles OH. Dans le cas de matières de départ telles que le borax naturel de formule $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (exprimée également sous la forme $Na_2B_4O_5(OH)_4{\cdot}8H_2O$), la tincalconite de formule $Na_2B_4O_7.5H_2O$ (exprimée également sous la forme $Na_2B_4O_5(OH)_4.3H_2O$) la kernite de formule $Na_2B_4O_7.4H_2O$ (exprimée également sous la forme $Na_2B_4O_6(OH)_2{\cdot}3H_2O$), l'ulexite de formule $NaCaB_5O_9.8H_2O$ (exprimée également sous la forme $NaCaB_5O_6(OH)_6{\cdot}5\ H_2O$), la probertite $NaCaB_5O_9.5H_2O$ (exprimée également sous la forme $NaCaB_5O_7(OH)_4.3H_2O$), ce traitement permet de réduire la présence d'hydrogène présent sous forme d'eau H_2O adsorbée à la surface de la poudre ou d'hydroxyles OH. Il permet d'améliorer le taux de conversion en diborure d'élément M ce qui se traduit également par une poudre brute de MB_2 présentant après synthèse une teneur très faible en métal de réducteur d'élément R.

De préférence, afin de maximiser le taux de conversion en diborure MB_2, la teneur en hydroxyles (OH) apportée par les matières premières dans la réaction (3) est réduite au minimum. En particulier les borates peuvent être calcinés afin de les deshydroxyler. De préférence encore la poudre d'oxyde d'élément alcalin A présente une teneur en hydroxyle calculée en divisant sa masse d'OH sur la masse d'oxyde d'alcalin A_2O est inférieure à 40%, de préférence inférieure à 30%, de manière plus préférée inférieure à 20%, ou même inférieure à 10%, voire inférieure à 5% ou même sensiblement nulle.

La taille médiane ou diamètre médian des particules d'oxyde d'élément M est respectivement comprise entre 1 et 100 micromètres, de préférence entre 7 et 80 micromètres. Celle des particules comprenant l'oxyde de bore, de celle des particules métalliques de réducteur d'élément R et de celle des particules d'oxyde d'élément alcalin A est de préférence comprise entre 30 et 100 micromètres de préférence, entre 30 et 80 micromètres.

De préférence, le ratio de taille médiane des particules comprenant l'oxyde de bore sur celle d'oxyde d'élément M est compris entre 1 et 10.

De préférence, dans un mélange selon l'invention comprend en proportion massique respectivement 20 à 25 % d'oxyde d'élément M, 25 à 40 % de poudre comprenant un oxyde de bore ou un précurseur de l'oxyde de bore, 20 à 30 % poudre métallique de réducteur d'élément R et 15 à 25 % d'une poudre d'oxyde d'élément alcalin A. En particulier dans le cas où l'élément M est Ti et A est Na, le mélange selon l'invention comprend en proportion massique respectivement 20 à 25 % d'oxyde de titane, 25 à 35 % de poudre comprenant un oxyde de bore ou un précurseur de l'oxyde de bore, de préférence un borate de soude, 20 à 30 % poudre métallique de réducteur d'élément R, de préférence Al et/ou Si, et 15 à 25 % d'une poudre d'oxyde de sodium.

La teneur totale dudit mélange de matières premières en oxyde d'alcalin calculée sous forme A_2O est égale ou supérieure à la quantité stœchiométrique nécessaire à ladite réaction (3), de préférence inférieure à 10%, voire inférieure à 5% ;

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 100°C, afin d'obtenir un mélange dont l'humidité résiduelle, c'est à dire la teneur massique résiduelle en H_2O mesurée par un humidimètre bien connu de l'homme du métier, dudit mélange de matières premières est inférieure à 5%, de préférence inférieure à 2%, voire de manière plus préférée inférieure à 1%.

Le mélange est placé dans un creuset inerte, de préférence en de diborure d'élément M voire en alumine, de préférence en alumine revêtu de de diborure d'élément M, par exemple dans un four à induction. La densité non tassée du mélange avant traitement thermique mesurée selon la norme *ASTM D7481 - 18* est de préférence supérieure à 0,1 fois la densité de MB_2, voire supérieure à 0,2 et/ou de préférence inférieure à 0,5, inférieure à 0,3 fois la densité de MB_2.

Une montée en température est réalisée jusqu'à au moins une température de préférence supérieure au point de fusion du métal d'élément R choisi parmi Al, Si, Ti, Zr, Hf, Y, Sc, et les lanthanides, leur mélange ou leur alliage, dont la teneur en éléments autres Al, Si, Ti, Zr, Hf, Y, Sc, et les lanthanides, de préférence supérieure à 600°C, de préférence supérieure à 700°C, de préférence supérieure à 800°C, et inférieure à 1500°C, de préférence inférieure à 1300°C, sous atmosphère non-oxydante, de préférence sous-balayage de gaz rare, en

particulier d'Argon de manière à éviter une oxydation de la poudre de réducteur métallique R.

De préférence, un balayage de gaz non oxydant est réalisé selon un débit normal de 0,5 et 5 L/min par m^3 d'enceinte, de préférence entre 0,5 et 3 L/min/m^3, de préférence entre 0,5 et 2 L/min/m^3 d'enceinte.

De préférence la montée en température est inférieure à 20°C/minute, de préférence inférieure à 10°C/ minute, de préférence inférieure à 5°C/ minute, voire inférieure à 3°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. En particulier une telle gamme de montée en température favorise un meilleur contrôle de l'effet exothermique du fait de la réaction de synthèse de la poudre selon l'invention.

De préférence, le palier à la température maximale est d'au moins une heure de préférence d'au moins deux heures.

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.

Le mélange brut obtenu présente une granulométrie comprise typiquement entre 10 et 100 micromètres.

Une opération de tamisage, typiquement à un diamètre de 100 micromètres, de préférence à un diamètre de 80 micromètres, de préférence à un diamètre de 50 micromètres, voire de concassage léger ou de mise en vibration permet d'éliminer les agglomérations et de séparer la poudre brute de diborure d'élément M.

Selon un mode possible, une opération de tamisage voire de concassage léger ou de mise en vibration permet d'éliminer les agglomérations et de séparer la poudre de diborure d'élément M. Une suspension est réalisée en ajoutant au mélange brut précédemment broyé un solvant, de préférence de l'eau déionisée, selon un ratio massique de 1 part de mélange brut pour au moins 20, de préférence 50 parts de solvant. Ladite suspension est filtrée à une taille optimale typiquement à 30 micromètres, de préférence 20 micromètres, voire 15 micromètres ou moins afin de laisser passer le liquide comprenant les résidus des

autres produits de la réaction (3). Le retentât de filtration, constitué par la poudre de diborure d'élément M, est ensuite calciné ou séché, de préférence sous air, à une température supérieure à 80°C, de préférence supérieure à 100°C et/ou de préférence inférieure à 300°C, de préférence inférieure à 200°C, de préférence inférieure à 150°C.

Selon un mode possible, ledit liquide résultant de la filtration de la suspension décrite précédemment comprenant des produits de la réaction (3) hormis la poudre de diborure d'élément M est traité thermiquement en présence d'eau et d'une solution basique afin de former un hydrate de l'élément R et un hydroxyde d'alcalin. Ce mode permet de valoriser le produit de la réaction (3) de formule $A_{2x}R_yO_{5+x}$. De préférence ce mode possible est particulièrement avantageux dans le cas où l'élément R est Al et l'alcalin A est le sodium.

Après broyage de la poudre brute, il est possible d'obtenir une poudre finale de diborure d'élément M finement divisée dont le diamètre médian est compris entre 0,5 et 50 micromètres de grande pureté, de taille micronique dont la dispersion de taille est très réduite.

La poudre finale de diborure d'élément M 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 présentant une résistivité électrique très faible.

La poudre finale 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.

Le matériau de la poudre selon l'invention présente une résistivité électrique, mesurée à 25°C et à la pression atmosphérique, inférieure à 0,2 microOhm.m.

La résistivité électrique peut être mesurée selon la méthode Van der Pauw à 4 points sur un échantillon de diamètre 20-30 mm et d'épaisseur de 2,5mm. L'échantillon étant obtenu par pressage d'un mélange constitué de ladite poudre 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 M 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°C

pendant 24 heures puis cuit sans pression à une température de 1850°C pendant 12h sous Argon.

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 diborure d'élément M où M est un élément chimique appartenant au groupe 4 du tableau périodique, en particulier de TiB_2, selon l'invention ou un mélange de poudres tel que 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 pentaborure de tungstène, d'hexaborure de calcium, d'hexaborure de silicium, optionnellement de diborure de zirconium si M =Ti ou Hf, la pureté de ladite poudre de MB_2 étant supérieure à 95% en masse, de préférence supérieure à 98% en masse, ladite poudre de MB_2 représentant de préférence au moins 90% de la masse totale de la charge.
   - 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,
     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,
   - 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,

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, 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.

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 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.

Un corps céramique fritté obtenu à partir de la poudre selon l'invention présente avantageusement une résistivité électrique, mesurée à 25°C et à la pression atmosphérique, inférieure à 0,2 microOhm.m.

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

Exemple 1 (comparatif) :

Le mélange de départ a été réalisé avec une poudre d'oxyde de titane de diamètre médian D_{50} de 10 µm principalement sous une forme cristallographique de TiO_2 sous forme rutile fournie par Traxys France (pureté 95%), une poudre d'oxyde de bore B_2O_3 de diamètre médian D_{50} égal à 15µm et une poudre de carbone black de diamètre médian D_{50} de 0,2 µm selon les proportions massiques respectives suivantes 38,1% de TiO_2 , 33,2% de B_2O_3 et 28,7% de C .

Un échantillon de mélange a été placé dans un creuset en graphite de dimensions 6 cm de diamètre interne, 8 cm de diamètre externe et 8 cm de hauteur. Le creuset ouvert est placé dans un four à induction afin d'être soumis respectivement à un traitement thermique à 1600°C selon une durée de palier de 2h dans un four sous un balayage sous Argon de 1,25 L/ min/m^3.

Le mélange de synthèse obtenu a été broyé pendant 3 minutes afin d'obtenir une poudre de taille médiane inférieure à 10 microns.

Exemple 2 (selon l'invention) :

Le mélange de départ a été réalisé avec une poudre d'oxyde de titane de diamètre médian D_{50} de 10 µm principalement sous une forme cristallographique de rutile comme dans l'exemple précédent, une poudre de tétraborate de sodium ($Na_2B_4O_7$) de diamètre médian D_{50} égal à 50µm de Sigma Aldrich de pureté supérieure à 99% en masse et une poudre d'aluminium métal de diamètre médian D_{50} de 10 µm de Alfa Aesar de pureté supérieure à 99% en masse, une poudre d'oxyde de sodium (Na_2O) de diamètre médian D_{50} de 50 µm de Sigma Aldrich de pureté supérieure à 99% en masse, selon les proportions massiques respectives suivantes 23,3%, 29,3%, 26,2% et 21,2%. Un échantillon de mélange a été placé dans un creuset en graphite de même taille que l'exemple précédent. Le creuset ouvert est placé dans un four tubulaire afin d'être soumis respectivement à un traitement thermique à 800°C selon une montée en température de 2°C / minute dans un four tubulaire suivi d'un palier de 2h dans un four sous un balayage sous Argon de 1,25 L/min/m^3 d'enceinte du four tubulaire.

La réaction bilan correspondante est :

$3TiO_2+1,5Na_2B_4O_7 +10Al +3,5Na_2O \rightarrow TiB_2 +10\ NaAlO_2$

ou encore, exprimée selon la réaction (3) en fonction des oxydes simples TiO_2, B_2O_3 et Na_2O:

$TiO_2 +B_2O_3 + 10/3\ Al +5/3Na_2O \rightarrow TiB_2 +10/3NaAlO_2$.

Le mélange de synthèse obtenu a été broyé pendant 1 minute afin d'obtenir une poudre de taille médiane inférieure à 30 microns. La poudre obtenue a été mélangée à de l'eau déionisée selon la proportion suivante de 1g de poudre pour 50ml d'eau. Ce mélange a été filtré par passage au travers d'un papier VWR 185mm 12-15µm afin de retenir les particules de diborure de titane. Le retentât a été séché à 110°C. afin d'obtenir la poudre de borure de titane finale sèche.

Exemple 3 (comparatif) :

Cet exemple diffère de l'exemple 2 en ce que le mélange de départ comprend des granules de soude (de teneur NaOH supérieure à 99%) au lieu d'une poudre d'oxyde de sodium. Les proportions massiques respectives des poudres de titane, de tétraborate de sodium, d'aluminium métal, des granules de soude étaient les suivantes 21,9%, 27,6%, 24,7% et 25,8%.

[Tableau 1]

	Unité	Exemple 1 (comparatif)	Exemple 2 (invention)	Exemple 3 (comparatif)
matières premières du mélange				
Poudre d'oxyde de titane	D_{50} µm D_{90} µm	10 30	10 30	10 30
Poudre de B_2O_3	D_{50} µm D_{90} µm	10 30	NA	NA
Poudre de carbone	D_{50} µm D_{90} µm	0,2 0,3	NA	NA
Poudre d'Aluminium	D_{50} µm D_{90} µm	NA	5 10	5 10
Poudre de tétraborate de sodium ($Na_2B_4O_7$)	D_{50} µm D_{90} µm	NA	30 50	30 50
Poudre d'oxyde alcalin Na2O	D_{50} µm D_{90} µm	NA	50 80	NA
granules de soude (NaOH)	D_{50} µm	NA	NA	100 environ
Traitement thermique				
Température max.	°C	1600	800	800
Rampe	°C/min	5	2	2
Palier	h	2	2	2
Atmosphère		Argon	Argon	Argon
Pression	mbar	Atmos.	Atmos.	Atmos.
débit de balayage	L/min/m^3 d'enceinte	1,25	1,25	1,25
Rendement matière	%	30	20,3	<5

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

Les caractéristiques des poudres finales obtenues sont présentées dans le tableau 2 ci-après. 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 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°C pendant 24 h puis cuit sans pression à une température de 1850°C pendant 12h sous Argon. La résistivité électrique de chaque exemple a été

mesurée à la température ambiante selon la méthode Van der Pauw à 4 points sur échantillon de corps fritté obtenu diamètre 20-30 mm et d'épaisseur de 2,5mm.

[Tableau 2]

	Exemple 1 (comparatif)	Exemple 2 (invention)	Exemple 3 (comparatif)
Caractéristiques physiques de la poudre obtenue après broyage, 1 min			
D_{50} µm	5,2	2,6	6,2
D_{90} µm	8,9	4,9	8,6
$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ µm	1,3	0,9	1,4
Chimie poudre finale % massique			
Ti (%)	61	>65	NM
B(%)	26	32,0	NM
O LECO (%)	0,7	<1	2,5
C LECO(%)	>5%	<0,1	<0,1
N LECO(%)	0,1	<0,1	<0,1
S LECO (ppm)	180	<50	<50
Fe (ppm)	785	<500	<500
Li+Na+K+Rb+Cs(ppm)	500	<500	>2000
Be+Mg+Ca+Sr+Ba (ppm)	<500	<500	<500
P (ppm)	<500	<500	<500
Ni-(ppm)	<500	<500	<500
Co(ppm)	<500	<500	<500
Si métallique %	<0,5	<0,5	<0,5
Al métallique %	-	<0,5	>5%
Densité réelle	4,4	4,4	4,4
Caractéristique du corps céramique obtenu			
Résistivité à 25°C (micro-ohm.m)	0,20	0,16	>0,5

NM = non mesuré

Ces résultats de l'exemple 2 par différence avec l'exemple comparatif 1 montrent qu'il est possible d'obtenir selon le procédé de l'invention une poudre très pure, fine sans dégagement de CO et à une température de synthèse plus faible. La comparaison de l'exemple 2 avec les exemples 1 et 3 montre que la poudre brute selon l'invention est significativement moins dispersée, en particulier que celle produite par le procédé de l'exemple 3 basé sur une solution de soude (cf. $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$).

Revendications

1. Procédé de synthèse d'une poudre de diborure MB_2, où M est un élément chimique appartenant au groupe 4 du tableau périodique, par réduction d'un oxyde dudit M, comprenant les étapes suivantes :

- préparation d'un mélange de matières premières comprenant, et de préférence consistant en :
  a) une poudre dont la teneur massique en ledit oxyde MO_2 est d'au moins 95% et
  b) une poudre comprenant un oxyde de bore ou un précurseur d'oxyde de bore, dont la teneur massique en bore, exprimée en B_2O_3, est d'au moins 30% ; et
  c) une poudre métallique d'au moins un élément réducteur R, R étant choisi parmi Al, Si, Ti, Zr, Hf, Y, Sc, les lanthanides ; et
  d) une poudre d'oxyde d'élément alcalin A, dont la teneur massique en A_2O est d'au moins 70% ;

  dans des proportions respectives conduisant à la réaction bilan suivante, exprimée selon lesdits MO_2, B_2O_3, R et A_2O :

  $MO_2 + B_2O_3 + yR + xA_2O \rightarrow MB_2 + A_{2x}R_yO_{5+x}$ (3)

- chauffage dudit mélange dans une enceinte sous un flux de gaz rare, à une température supérieure à 600°C et inférieure à 1500°C,

ledit mélange de matières premières présentant les caractéristiques suivantes:

-le diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde MO_2 est compris entre 1 et 100 micromètres ; et

- le diamètre médian de particules de la poudre comprenant un oxyde de bore ou un précurseur d'oxyde de bore est compris entre 5 et 200 micromètres ; et

- x est supérieur ou égal à 1

- y est supérieur à 0,5.

2. Procédé de synthèse d'une poudre de diborure MB_2, selon la revendication 1, dans lequel la teneur massique de la poudre d'oxyde d'élément alcalin A en hydroxyles, calculée sous forme de la masse de OH sur la masse d'alcalin est inférieure à 40%.

3. Procédé de synthèse d'une poudre de diborure MB_2, selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'oxyde de bore ou le précurseur d'oxyde de bore

est choisi parmi, le métaborate de sodium de formule chimique $NaBO_2$, le borax anhydre de formule $Na_2B_4O_7$, ou d'autres borates tels que le borax naturel de formule $Na_2B_4O_7.10H_2O$, la tincalconite de formule $Na_2B_4O_7.5H_2O$ la kernite de formule $Na_2B_4O_7.4H_2O$, l'ulexite de formule $NaCaB_5O_9.8H_2O$, la proberite $NaCaB_5O_9.5H_2O$, la sassolite de formule H_3BO_3, le nitrure de bore.

4. Procédé de synthèse d'une poudre de diborure MB_2, selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel la poudre comprenant de l'oxyde de bore est une poudre de borate d'alcalin anhydre, de préférence une poudre de borate de soude anhydre.

5. Procédé de synthèse d'une poudre de MB_2, selon une des revendications précédentes, dans lequel le diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde MO_2, est supérieur à 7 micromètres et/ou inférieur à 50 micromètres.

6. Procédé de synthèse d'une poudre de MB_2, selon une des revendications précédentes, dans lequel le diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant de l'oxyde de bore est supérieur à 30 micromètres et/ou inférieur à 100 micromètres.

7. Procédé de synthèse d'une poudre de MB_2 selon une des revendications précédentes, dans lequel le rapport du diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant de l'oxyde de bore sur le diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde MO_2, est inférieur à 10 et/ou supérieur à 1.

8. Procédé de synthèse d'une poudre de MB_2 selon une des revendications précédentes, dans lequel la température de chauffe dans ladite enceinte est supérieure à 700°C et/ou inférieure à 1400°C.

9. Procédé de synthèse d'une poudre de MB_2 selon une des revendications précédentes, dans lequel le gaz rare est choisi parmi l'argon ou l'hélium.

10. Procédé de synthèse d'une poudre de MB_2, selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel A est l'élément Na.

11. Procédé de synthèse d'une poudre de MB_2, selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel R est l'élément Al et/ou Si.

12. Procédé de synthèse d'une poudre de MB_2, selon une des revendications précédentes, dans lequel M est l'élément Ti, A est l'élément Na et R est l'élément Al et/ou Si.

13. Poudre comprenant plus de 95% poids du composé MB_2 obtenue selon l'une des revendications 1 à 12, M étant choisi parmi Ti, Zr, Hf, dont le diamètre médian est compris entre 0,5 et 50 micromètres, et dont la composition chimique comprend les teneurs élémentaires massiques suivantes :

- oxygène élémentaire (O) : inférieure à 1,3% ;
- carbone élémentaire (C) : inférieure à 0,5% ;
- azote élémentaire (N) : inférieure à 0,5% ;
- soufre élémentaire (S) : inférieure à 400 ppm ;
- fer élémentaire (Fe) : inférieure à 0,45% ;
- nickel élémentaire (Ni) : inférieure à 0,4% ;
- cobalt élémentaire (Co) : inférieure à 0,4% ;
- somme élémentaire des alcalins (Li+Na+K+Rb+Cs) : inférieure à 1 % ;
- somme élémentaire des alcalino-terreux (Be+Mg+Ca+Sr+Ba) : inférieure à 1%,
- teneur en élément R sous forme métallique : inférieure à 2%, R étant de préférence différent de M, R étant au moins un élément choisi parmi Al, Si, Ti, Zr, Hf, Y, Sc, les lanthanides,

la somme des autres éléments étant inférieure à 2%.

14. Poudre de TiB_2 selon la revendication 13 dont la composition chimique comprend les teneurs élémentaires massiques suivantes :

-titane (Ti) : supérieure à 68% et/ou inférieure à 72%,
- bore (B) : supérieure à 29% et/ou inférieure à 33%,
- de préférence phosphore (P) inférieure à 0,3%,
- aluminium métallique : inférieure à 2%,
- silicium métallique : inférieure à 1%.

15. Poudre de MB_2 selon l'une des revendications 13 ou 14, dans lequel le ratio $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ de diamètre équivalent des particules de la poudre est inférieur à 1,5, de préférence encore inférieur à 1,2.

16. Mélange comprenant entre 90% et 99,9% massique d'une poudre de MB_2 selon l'une des revendications 13 à 15 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 pentaborure de tungstène, d'hexaborure de calcium, d'hexaborure de silicium, optionnellement de diborure de zirconium si M =Ti ou Hf, de préférence dont la pureté est supérieure à 95% en masse.

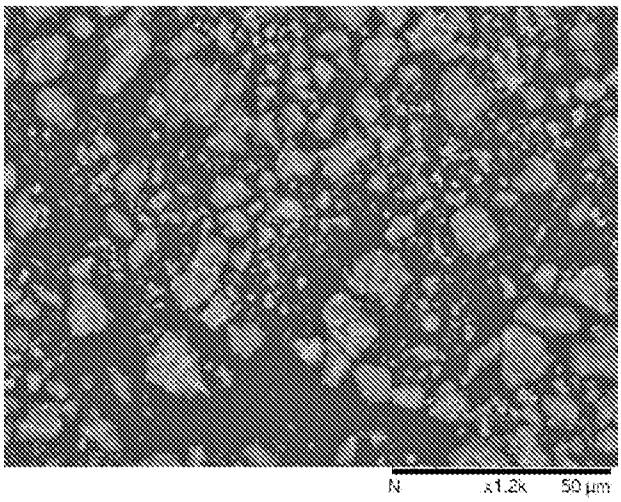
17. Procédé de fabrication d'un corps céramique fritté comprenant les étapes suivantes :

a) préparation d'une charge de départ comportant :
   - la poudre de MB_2 selon la revendication 13 à 15 ou le mélange de poudres selon la revendication 16,
   - 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.

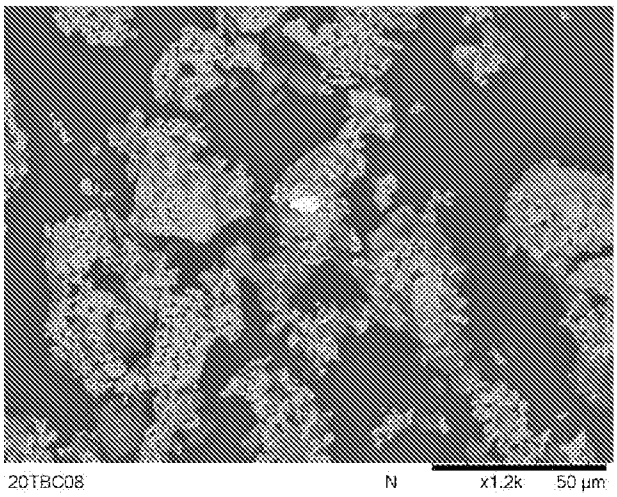
18. Corps céramique fritté obtenu par un procédé selon la revendication précédente.

19. Utilisation du corps céramique fritté selon la revendication précédente comme tout ou partie d'une membrane, d'un blindage ou d'un revêtement anti-abrasion, 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.

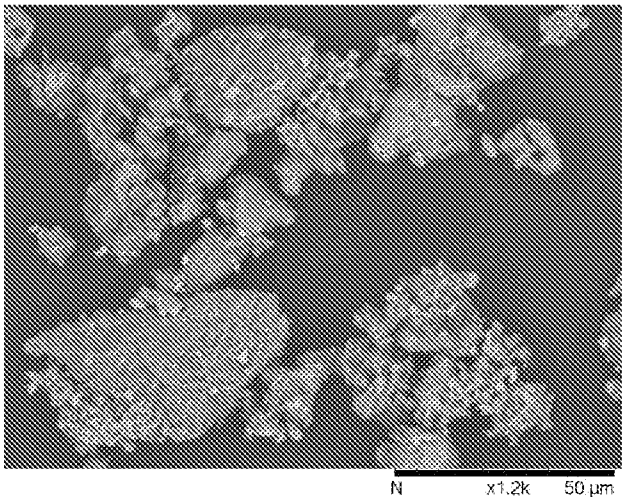
[Figure 1]



[Figure 2]



[Figure 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2023/050036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 35/04(2006.01)i; ***C04B 35/58***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B; C04B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Itoh H ET AL. "Preparation of TiB2 Sintered Compacts by Hot Pressing" *Journal of materials science,* 01 January 1990 (1990-01-01), pages 533-536, Retrieved from the Internet: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00 714070.pdf [retrieved on 2022-12-01] XP093004104 page 533, "1. Introduction" page 536, "4. Conclusions"	18,19
A	WO 2020073767 A1 (UNIV WUHAN SCIENCE & TECH [CN]) 16 April 2020 (2020-04-16) cited in the application claims 1-5	1-19
A	JP 2004067445 A (NISHIYAMA KATSUHIRO; ABE MASAHIKO; TAKEBAYASHI TAKASHI) 04 March 2004 (2004-03-04) claims 1-9 examples 1, 2	1-19

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 February 2023	**28 February 2023**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Rigondaud, Bernard** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2023/050036

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3258316 A (FREDERICK TEPPER ET AL) 28 June 1966 (1966-06-28) claims 1-7, 11-13 column 2, line 4 - line 14 column 2, line 65 - column 3, line 40 examples 1-4, 9,	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2023/050036

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020073767 A1	16 April 2020	NONE	
JP 2004067445 A	04 March 2004	JP 4195920 B2	17 December 2008
		JP 2004067445 A	04 March 2004
US 3258316 A	28 June 1966	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2023/050036

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01B35/04 C04B35/58
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C01B C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	Itoh H ET AL: "Preparation of TiB2 Sintered Compacts by Hot Pressing", Journal of materials science, 1 janvier 1990 (1990-01-01), 1 janvier 1990 (1990-01-01), pages 533-536, XP093004104, Extrait de l'Internet: URL:https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00714070.pdf [extrait le 2022-12-01] page 533, "1. Introduction" page 536, "4. Conclusions" -----	18,19
A	WO 2020/073767 A1 (UNIV WUHAN SCIENCE & TECH [CN]) 16 avril 2020 (2020-04-16) cité dans la demande revendications 1-5 ----- -/--	1-19

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 février 2023	28/02/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Rigondaud, Bernard

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2023/050036

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP 2004 067445 A (NISHIYAMA KATSUHIRO; ABE MASAHIKO; TAKEBAYASHI TAKASHI) 4 mars 2004 (2004-03-04) revendications 1-9 exemples 1, 2	1-19
A	US 3 258 316 A (FREDERICK TEPPER ET AL) 28 juin 1966 (1966-06-28) revendications 1-7, 11-13 colonne 2, ligne 4 - ligne 14 colonne 2, ligne 65 - colonne 3, ligne 40 exemples 1-4, 9,	1-19

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2023/050036

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2020073767 A1	16-04-2020	AUCUN	
JP 2004067445 A	04-03-2004	JP 4195920 B2	17-12-2008
		JP 2004067445 A	04-03-2004
US 3258316 A	28-06-1966	AUCUN	