



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C01B 21/06, 21/076, 21/082, 31/30</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/47454</b>
			(43) Date de publication internationale: 23 septembre 1999 (23.09.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/IB99/00441</p> <p>(22) Date de dépôt international: 16 mars 1999 (16.03.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/03393 16 mars 1998 (16.03.98) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): SEP BIENVENU-LACOSTE [FR/FR]; Zone Industrielle 13, rue de Montréal, F-74100 Ville-la-Grand (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): BIENVENU, Gérard [FR/FR]; Sevraz, F-74250 Viuz-en-Sallaz (FR). LA-COSTE, François [FR/FR]; 42, boulevard d'Argenson, F-92200 Neuilly-sur-Seine (FR).</p> <p>(74) Mandataires: SAVOYE, Jean-Paul etc.; Moinas Savoye &amp; Cronin, 42, rue Plantamour, CH-1201 Genève (CH).</p>			(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
			Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<p>(54) Title: SYNTHESIS METHOD FOR POWDER CERAMIC COMPLEXES OF REFRactory METALS</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE SYNTHESE DE CERAMIQUES COMPLEXES PULVERULENTES DE METAUX REFRACTAIRES</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a synthesis method for powder ceramic complexes of refractory metals, which consists in mixing at least an oxide of one of said metals with a reducing metal and with a pure or combined metalloid in solid form, and in heating the resulting mixture to a threshold starting a self-propagating reaction starting temperature so as to obtain said powder ceramics; selecting the particle size of at least one metal oxide on the basis of the desired ceramic particle size; adding, in a specific proportion, at least one of said pure or calcium-combined metalloid, itself added on its own or combined in a specific proportion as metal reducer, and controlling said reaction temperature so as to maintain it at predetermined value, according to the desired particle size distribution for the resulting ceramic complex.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Ce procédé de synthèse de céramiques complexes pulvérulentes de métaux réfractaires, consiste à mélanger un oxyde d'au moins un de ces métaux avec un métal réducteur et avec un métalloïde pur ou combiné sous forme solide, et à chauffer le mélange résultant à une température seuil d'amorce d'une réaction autopropagée, afin d'obtenir la synthèse de ladite céramique pulvérulente. On choisit la taille des particules d'au moins un oxyde métallique en fonction de la taille des particules de céramiques désirées. On ajoute, dans une proportion définie, au moins un desdits métalloïdes à l'état pur ou combiné avec le calcium, lui-même ajouté seul ou combiné dans un proportion définie en tant que métal réducteur, et on contrôle la température de cette réaction pour la maintenir à une valeur déterminée, fonction de la granulométrie désirée pour la céramique complexe obtenue.</p>			

***UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION***

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yugoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PROCEDE DE SYNTHESE DE CERAMIQUES COMPLEXES PULVERULENTES DE  
METAUX REFRACTAIRES.**

La présente invention se rapporte à un procédé de  
5 synthèse de certaines céramiques complexes pulvérulentes de  
métaux réfractaires, selon lequel on mélange un oxyde d'au  
moins un de ces métaux avec un métal réducteur et avec un  
métalloïde pur ou combiné sous forme solide, et on chauffe  
le mélange résultant à une température seuil d'amorce d'une  
10 réaction autopropagée, afin d'obtenir la synthèse d'une  
céramique pulvérulente.

Les céramiques complexes sont des composés comprenant  
un réseau métallique de ces métaux dans lequel sont insérés  
des atomes de métalloïdes. L'intérêt de tels composés est  
15 celui d'allier à la fois les propriétés des métaux et des  
céramiques. En raison de leur dureté, ces matériaux résis-  
tent particulièrement bien à l'usure et sont adaptés pour  
entrer par exemple dans la fabrication d'outils de coupe ou  
de produits à polir. Leur bonne résistance aux attaques  
20 chimiques et leur bonne conductivité électrique permettent  
d'autre part des applications intéressantes dans certains  
domaines de la chimie, de l'électronique et de l'électrochi-  
mie.

La plupart de ces céramiques ont été synthétisées sous  
25 la forme de revêtements en couches minces par des procédés  
sophistiqués et coûteux de dépôts physiques ou chimiques en  
phase vapeur (PVD et CVD respectivement). Ces procédés, qui  
ont permis de mesurer les principales caractéristiques de  
ces céramiques, ne peuvent cependant pas produire celles-ci  
30 en quantité industrielle sous la forme de poudres submicro-  
niques qui sont nécessaires pour un grand nombre d'applica-  
tions.

Les procédés utilisés actuellement pour produire des  
céramiques ne permettent d'obtenir que des grains relative-

ment gros qui doivent ensuite être broyés, mais dont la taille des grains, même après broyage, ne descend pas en dessous de quelques microns.

On a proposé dans le FR-2 609 461 la fabrication de 5 composés céramiques formés entre un métalloïde et un métal réfractaire, selon lequel on fait réagir le métalloïde avec un métal réducteur au sein d'un bain liquide constitué au moins en partie par un sel fondu du métal réducteur, pour obtenir un composé intermédiaire à caractère salin combinant 10 le métal réducteur et le métalloïde en solution dans le bain. On injecte ensuite dans ce bain un sel réductible du métal réfractaire sous une forme divisée directement répartie dans l'ensemble du bain, pour produire la poudre par réaction du sel réductible avec le composé intermédiaire du 15 métal réducteur.

La technologie mise en oeuvre par ce procédé nécessite de gros investissements. Le procédé lui-même fait intervenir un nombre important d'opérations et entraîne donc un coût de production élevé. De plus, il n'est pas possible avec ce 20 procédé de produire des céramiques à partir d'oxydes des métaux réfractaire qui sont la forme la moins onéreuse sous laquelle on peut se procurer les métaux réfractaires utilisés pour produire ces céramiques, renchérissant de ce fait davantage encore le prix des céramiques ainsi produites.

Il a déjà été proposé dans "Preparation of TiC Powder from  $TiO_2$  by SHS Process" de Bok Suk Kang et al, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., Vol. 31, N°5, (1993) de produire de la poudre de TiC de granulométrie submicronique à partir de  $TiO_2$  mélangé avec du Mg et du C que l'on fait réagir selon la méthode de synthèse à combustion autopropagée, plus connue sous le sigle SHS (self heating synthesis). Cet article analyse l'influence des proportions de Mg et de carbone sur la qualité finale du produit. Cet article examine également l'influence de la dimension des particules de Mg

et du temps de mélange des réactants. Le MgO et le Mg résiduel sont éliminés par filtration dans une solution de HCl à 20%. La poudre obtenue est formée de particules sphériques de 0,3-0,4 µm avec une distribution resserrée.

- 5 On peut cependant constater que les auteurs de cet article se limitent à la production de TiC et au seul Mg en tant que métal réducteur. Le magnésium présente l'inconvénient d'avoir un point d'ébullition à 1103°C, qui est bas par rapport à la température adiabatique de la réaction.
- 10 Celle-ci a donc un caractère presque explosif, qui rend problématique une réalisation industrielle. D'autre part, la difficulté d'attaquer une magnésie ayant été chauffée à haute température, complique le rinçage final de la poudre par une solution acide.
- 15 On a déjà proposé dans le US - 4 459 363 un procédé de synthèse de nitrures consistant à réduire l'oxyde d'un métal par Mg ou Ca et d'apporter l'azote nécessaire par l'adjonction d'azotures, de préférence NaN<sub>3</sub>. L'utilisation de l'azoture relève plus de l'industrie des explosifs que de celle
- 20 des céramiques. Le risque d'une décomposition explosive est en effet tel qu'il pourrait difficilement être assumé à l'échelle industrielle, car la grande instabilité de l'ion N<sub>3</sub><sup>-</sup> est bien connue. De plus, le dégagement de sodium, présent dans tous les exemples cités dans ce document, est
- 25 un inconvénient supplémentaire, car le point d'ébullition de cet élément est très bas par rapport aux températures adiabatiques des réactions envisagées, de sorte qu'il faut craindre des surpressions.

- De très nombreuses réactions de synthèse par SHS ont
- 30 été expérimentées (cf IP BOROVINSKAYA dans Pure and Applied Chemistry - vol 64, N°7, page 919-940; 1992). Le principe de procéder à la réduction métallothermique d'un oxyde métallique avant de le combiner avec un autre élément est tout à fait classique. Les principales synthèses réalisées suivant

ce principe sont résumées dans le tableau 1 de cet article. Les éléments réducteurs envisagés sont le magnésium ou l'aluminium, nulle mention n'étant faite du calcium. La synthèse des nitrures est envisagée à partir d'azote, d'ammomiac gazeux ou de composés très riches en azote, mais très facilement explosifs. De même, la synthèse des carbures est envisagée de préférence à partir de composés gazeux  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ . L'inconvénient de presque toutes les réactions étudiées est la nécessité d'utiliser des enceintes capables de résister à la fois à des hautes températures et à des pressions élevées. Il n'est pas étonnant que dans de telles conditions peu d'applications industrielles, voire aucune, n'en sont issues.

Le but de la présente invention est de remédier au moins en partie, aux inconvénients des procédés susmentionnés afin de permettre de produire de façon contrôlée des céramiques complexes pulvérulentes à l'aide d'une combustion autopropagée en partant de réactants en phases solides disponibles industriellement et ne nécessitant pas une enceinte pressurisée.

A cet effet, cette invention a pour objet un procédé de synthèse du type susmentionné, selon la revendication 1.

Cette invention à également pour objet un carbure, nitrure, carbo-nitrure, oxy-carbure, oxy-nitrure, nitrure ou carbure mixte, obtenu selon l'un des procédés définis par la suite. Plus particulièrement et avantageusement, les carbures mixtes sont du  $TiC/HfC$  dans un rapport molaire typiquement 40/60.

L'avantage d'apporter les métaux réfractaires sous forme d'oxyde, réside dans le fait qu'il s'agit d'une forme chimique peu onéreuse, que l'on peut généralement trouver en poudre très fine.

Il existe plusieurs raisons qui ont amené à préférer le calcium au magnésium. Son point d'ébullition ( $1483^\circ C$ ) est

nettement plus élevé que celui du magnésium (1103°C) et est bien adapté aux températures auxquelles les réactions de synthèses se produisent. Le calcium est disponible sur le marché sous la forme de poudre ou de billes régulières, dont

5 la granulométrie convient particulièrement bien à la mise en œuvre des réactions. Enfin, l'oxyde de calcium formé au cours de la réaction est facilement soluble dans l'eau acide, de façon qu'il peut être très facilement éliminé par rinçage acide.

10 Il est possible d'apporter le carbone nécessaire à la synthèse des carbures soit pur, sous forme de poudre de carbone, soit sous forme de carbure de calcium CaC<sub>2</sub>, ce composé permettant d'apporter à la fois le métalloïde et une partie du métal réducteur nécessaires à la synthèse. Dans les deux 15 cas, les produits sont facilement disponibles sur le marché à des prix très avantageux.

La poudre de carbone a l'avantage d'être disponible à une granulométrie très fine qui permet un mélange très intime avec les autres réactants. Sa séparation complète 20 avec la poudre de céramique résultant de la synthèse en cas de solde excédentaire est cependant délicate. On palie cet inconvénient en mettant un excédent de Ca qui se combine avec le carbone.

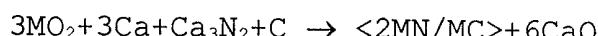
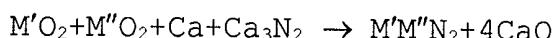
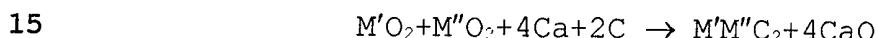
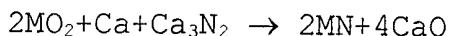
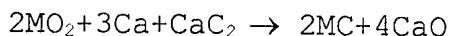
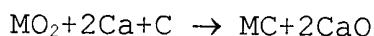
Le carbure de calcium a l'avantage d'apporter une partie 25 du calcium réducteur nécessaire à la réaction sous une forme très économique. En outre, en cas de solde excédentaire à la fin de la réaction, il se décompose au cours du rinçage acide en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gazeux et en CaO et ne laisse donc pas de résidu dans la poudre de céramique synthétisée.

30 L'azote nécessaire pour la synthèse des nitrures est apporté avantageusement sous forme de nitrure de calcium Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, qui est un produit pulvérulent, que l'on peut obtenir en poudre fine, facile à manipuler et qui ne risque pas de se décomposer de façon explosive. C'est un produit facile à

préparer par simple réaction d'azote gazeux sur le calcium dans un four à température contrôlée. Il permet aussi d'apporter une partie du calcium réducteur.

Dans le cas de synthèse de carbonitrures, le calcium 5 peut être apporté sous forme  $\text{CaCN}_2$ , également disponible facilement sous forme de poudre. On peut encore synthétiser des carbonitrures en mélangeant du  $\text{CaC}_2$  et  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  en proportions convenables.

Les exemples de réactions mises en oeuvre selon les 10 modes préférés de la présente invention sont de type:



où M est un métal réfractaire.

20 Dans chacune des réactions ci-dessus, on peut remplacer l'unique oxyde  $\text{MO}_2$  par un mélange de deux oxydes de métaux réfractaires différents  $a\text{M}'\text{O} + (1-a)\text{M}''\text{O}_2$  dans des proportions molaires a et  $(1-a)$  prédéterminées, permettant d'obtenir des céramiques mixtes de deux métaux.

25 Ce type de réaction peut être intéressant, car on sait de "Material selection for hard coatings" de H. Holleck, Journal Vac. SCI. Tecnol A4(6) Nov/Dec (1986), qu'un carbure mixte de deux métaux présente une dureté sensiblement supérieure à celle des carbures respectifs des deux métaux 30 qui composent ce carbure mixte et que cet accroissement de dureté était particulièrement spectaculaire dans le cas où les deux composants formant le carbure mixte sont le Ti et le Hf, comme ceci est illustré par la figure 7.

Suivant les mises en oeuvres adoptées, on peut atteindre des températures trop élevées qui peuvent nuire au bon déroulement de la réaction de synthèse souhaitée. Plusieurs moyens sont disponibles pour contrôler la température:

- 5        On peut choisir la forme et le volume du réacteur. C'est ainsi qu'un réacteur tubulaire placé dans l'air a donné d'excellents résultats qui peuvent encore être améliorés, si nécessaire, par un refroidissement extérieur dans de l'eau.
- 10      On peut aussi ajouter un sel fusible tel que NaCl qui, en fondant, absorbe de la chaleur. On a remarqué que l'addition de NaCl augmente la cinétique de la réaction. De plus, comme ce sel est soluble dans l'eau, il pourra être éliminé en même temps que la chaux formée au cours de la réaction.
- 15      On peut enfin ajouter aux produits de départ, une certaine proportion des produits obtenus après la réaction, par exemple, chaux ou céramique.

Lorsque l'on veut produire des composés céramiques sous forme de particules submicroniques, la taille des particules 20 d'oxydes métalliques de départ sera de préférence également submicronique.

Dans certaines applications où la taille des particules de céramique produites doit être plus importante, on peut employer des oxydes abondants et bon marché tels que, par 25 exemple, les sables d'ilménite ou de zircon. Pour obtenir la céramique pure après la réaction, on doit ensuite éliminer les oxydes formés avec le métal réducteur par une attaque chimique sélective. On peut également, lorsque c'est favorable pour l'utilisation prévue de la poudre de céramique 30 produite, laisser les oxydes formés.

Les dessins annexés illustrent, schématiquement et à titre d'exemple, deux formes d'exécution de l'installation pour la mise en oeuvre du procédé objet de la présente

invention, ainsi que des diagrammes et des photos explicatifs.

La figure 1 illustre le schéma de la première forme d'exécution;

5 la figure 2 illustre le schéma de la seconde forme d'exécution;

les figures 3 et 4 sont deux photos au MEB de deux poudres de céramiques obtenues selon le procédé;

10 la figure 5 est le spectre de diffraction X permettant d'analyser la composition exacte et la teneur en impuretés d'une poudre céramique telle que TiN;

la figure 6 est le spectre de diffraction X d'un carbure mixte de titane et d'hafnium;

15 la figure 7 est un diagramme montrant la dureté de carbures mixtes en fonction des concentrations respectives de deux métaux extrait de l'article de H. Holleck susmentionné.

Le mode opératoire utilisé pour la mise en oeuvre du procédé consiste tout d'abord à mélanger intimement dans un mélangeur industriel une proportion stoechiométrique de poudre d'oxyde métallique avec, suivant les cas, soit une poudre de carbone ou de carbure de calcium soit une poudre de nitrure de calcium. Pour éviter des réactions intempestives au cours de ce mélange, il est important de s'assurer au préalable que la poudre d'oxyde métallique est parfaitement 20 sèche, ce qui peut être obtenu par un étuvage à 110°C pendant une heure. Lorsque ce premier mélange est réalisé, on ajoute une quantité de poudre de calcium excédant d'environ 25 10% la quantité stoechiométrique théorique, pour obtenir le mélange final.

30 La réaction est déclenchée par un chauffage modéré de tout ou partie de la masse. En effet, la réaction étant fortement exothermique, elle se propage rapidement, dès qu'une partie du mélange est porté à une température seuil  $T_s$  de déclenchement de la réaction. Le chauffage peut être réalisé

à l'aide d'un four, d'un chalumeau, par induction ou de tout autre manière appropriée.

Bien que l'on puisse parfaitement travailler directement à l'atmosphère en plaçant un léger excès de métal 5 réducteur, on préfère cependant opérer sous couverture de gaz neutre, tel que l'argon, pour protéger le récipient de l'oxydation.

Le schéma de principe de l'installation pour la mise en œuvre du procédé illustré par la figure 1 montre un creuset 10 1 en acier courant XC38, pour recevoir le mélange des réactants 2. Ce creuset 1 est disposé dans une enceinte fermée 3, en acier inoxydable réfractaire, reliée par un conduit d'alimentation 4 à une source de gaz neutre, notamment de l'azote pour les nitrures et de l'argon pour les carbures. 15 Un thermocouple est inséré dans un logement ménagé dans le fond du creuset 1. Cette enceinte fermée 3 est placée dans le moufle 5 d'un four électrique de 3,3kW. A titre indicatif, dans les exemples qui suivent, le volume de l'enceinte 3 était de 3 litres et celui du creuset 1 d'environ 500cm<sup>3</sup>.

20 Les premiers essais ont été conduits avec beaucoup de précautions, car on pouvait craindre une réaction explosive. Il a au contraire été constaté avec surprise que la réaction se déclenchaît lorsque la température de l'enceinte était comprise entre 450°C et 800°C, suivant les cas et qu'elle 25 s'autopropageait à l'ensemble du volume des réactants sans aucune surpression significative. Après refroidissement, il a été constaté que le produit de la réaction était une masse pulvérulente facilement divisible.

Après lavage à l'acide chlorhydrique, filtrage sur un 30 filtre de type Büchner et séchage sous vide à 60°C, on a obtenu des poudres de granulométrie très fine, typiquement de l'ordre de 0,35 µm, telle que confirmé au MEB. La pureté chimique était de l'ordre de 98% et, de manière surprenante, très peu d'agglomérats de grains se sont formés et ils ont

pu être facilement défaits par un broyage de faible intensité.

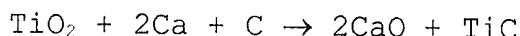
Suite à ces premiers essais réussis, un mode de mise en oeuvre simplifié de la réaction a été expérimenté à l'aide 5 de l'installation schématisée par la figure 2. On a placé à peu près 1 Kg de charge réactive 6 dans une lingotière plate 7 en acier au carbone de 9 cm de largeur sur 50 cm de longueur et 3 cm de profondeur, soit un volume d'environ 1350 cm<sup>3</sup>, fermée par un couvercle 8. Cette lingotière 7 est placée 10 dans une enceinte parallélépipédique 9 en acier fermée par un couvercle 10. Un conduit d'admission 11 débouche à une extrémité de l'enceinte 9 et est relié à une source de gaz neutre 12 tel que de l'azote ou de l'argon. Un déflecteur 11a dirige ce gaz vers le fond de l'enceinte 9. Afin de 15 permettre le balayage de l'intérieur de celle-ci par ce gaz neutre, une ouverture d'évacuation 13 est ménagée à l'autre extrémité de cette enceinte 9, à l'aplomb de l'extrémité de la lingotière 7. Cette ouverture 13 sert également à allumer la charge 6 et elle peut ensuite être fermée pendant le 20 refroidissement pour éviter l'oxydation. Après l'allumage, la réaction se propage à une vitesse variable, fonction de la nature de la charge, des caractéristiques thermiques de la lingotière 7 et du débit de gaz neutre.

Après refroidissement, la charge est immergée progressivement 25 dans un réacteur en acier inoxydable à fond conique (non représenté) muni d'un agitateur contenant environ 10 l d'eau du robinet. Lorsque les dégagements gazeux éventuels ont cessé, on met en route l'agitateur et on rajoute progressivement de l'acide acétique en contrôlant le pH en continu. Lorsque la neutralité est atteinte, on laisse décanter, on soutire la solution surnageante et on la remplace 30 par de l'eau du robinet. Si nécessaire, on ajoute à nouveau l'acide acétique jusqu'à l'obtention de la neutralité. Après quelques heures d'agitation, on procéde à nouveau à une dé-

cantation et on remplace l'eau du robinet par de l'eau déminéralisée. On brasse la poudre avec cette eau pendant deux heures et on décante la poudre qui est soutirée par le bas du réacteur après élimination de l'eau surnageante. La 5 poudre est finalement filtrée et séchée dans un réacteur sous vide.

Exemple N° 1

Production de TiC à partir de  $TiO_2$ , Ca et C par la 10 réaction:



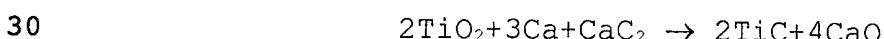
On utilise 480 g de  $TiO_2$  en poudre submicronique déshydratée, 72 g de noir de carbone et 530 g de Ca en billes de diamètre inférieur à 500  $\mu m$  (soit un excès de calcium 15 d'environ 10% sur la quantité stoechiométrique théorique).

Après avoir au préalable mélangé  $TiO_2$  et le carbone, le calcium est ajouté et à son tour mélangé dans un mélangeur mécanique. La charge est placée dans la lingotière, sous flux d'argon, et allumée à une extrémité avec un chalumeau. La réaction se déroule en 3 minutes environ. Après 20 refroidissement sous argon, le mélange pulvérulent est traité comme indiqué précédemment.

On recueille 349 g de TiC sous forme de poudre submicronique bien cristallisée et ayant une granulométrie 25 moyenne de 0,7  $\mu m$ . La teneur en oxygène est de 0,6%.

Exemple 2

Production de TiC à partir de  $TiO_2$ , de Ca et de  $CaC_2$  par la réaction:



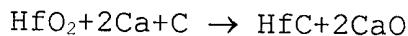
On utilise 450 g de  $TiO_2$ , 225 g de  $CaC_2$  et 370 g de Ca.

On procède comme précédemment. La quantité de TiC recueillie est alors de 325 g. La poudre est identique à

celle de l'exemple 1, mais sa teneur en oxygène plus élevée de 1,5%.

Exemple 3

5 Production de HfC à partir de  $\text{HfO}_2$ , de Ca et de C par la réaction

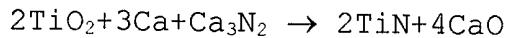


On utilise 737 g de  $\text{HfO}_2$ , 42 g de carbone et 310 g de calcium.

10 On procède comme précédemment. La quantité de HfC recueillie est alors de 650 g. La poudre bien cristallisé a une granulométrie moyenne de 0,5  $\mu\text{m}$ .

Exemple 4

15 Production de TiN à partir de  $\text{TiO}_2$ , de Ca et de  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  par la réaction



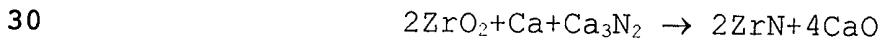
On utilise 448 g de  $\text{TiO}_2$ , 415 g de  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  et 130 g de calcium.

20 On procède comme précédemment, sauf que la réaction a lieu sous courant d'azote. La quantité de TiN recueillie est de 330 g. L'aspect du produit est donné sur la photo annexée (figure 3) ainsi que le spectre de diffraction des rayons X (figure 5). L'analyse chimique fait apparaître une teneur en

25 oxygène égale à 0,7%.

Exemple 5

Production de ZrN à partir de  $\text{ZrO}_2$ , de Ca et de  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  par la réaction

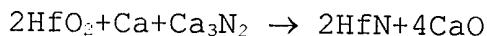


On utilise 555 g de  $\text{ZrO}_2$ , 335 g de  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  et 100 g de calcium.

On procède comme dans l'exemple 4, sous courant d'azote. La quantité de ZrN recueillie est de 460 g de granulométrie moyenne 0,7  $\mu\text{m}$ .

Exemple 6

5 Production de HfN à partir de  $\text{HfO}_2$ , de Ca et de  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  par la réaction

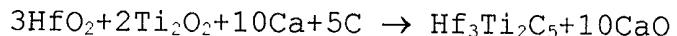


On utilise 682 g de  $\text{HfO}_2$ , 240 g de  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  et 75 g de calcium.

10 On procède comme dans l'exemple 4 sous courant d'azote. La quantité de HfN recueillie est de 602 g de granulométrie < 1  $\mu\text{m}$ .

Exemple 7

15 Production de  $\text{Hf}_3\text{Ti}_2\text{C}_5$  à partir de  $\text{HfO}_2$ , de  $\text{Ti}_2\text{O}_5$  de C et Ca, par la réaction



On utilise 442 g de  $\text{HfO}_2$ , 192 g de  $\text{Ti}_2\text{O}_5$ , 54 g de carbone et 400 g de calcium et on veille tout particulièrement à faire un mélange intime des deux poudres d'oxydes.

20 La réaction est mise en oeuvre comme dans l'exemple 1. On recueille 530 g de carbure mixte de  $\text{Hf}_3\text{Ti}_2\text{C}_5$  de granulométrie moyenne de 0,3  $\mu\text{m}$ , telle que représentée sur la figure 4. Le spectre de diffraction X de cette poudre, tel que représenté sur la figure 6 permet de calculer un paramètre de maille de 4,52524  $\text{\AA}$ , alors que ceux de HfC et de TiC sont respectivement de 4,63765  $\text{\AA}$  et de 4,3274  $\text{\AA}$ .

30 Ce résultat permet de conclure à la formation d'un carbure mixte unique intégrant dans sa structure cristalline les atomes des deux métaux, alors que l'on pourrait s'attendre à la formation d'un mélange de cristaux de HfC et TiC. Ce résultat inattendu présente un grand intérêt, car il

permet de synthétiser des carbures mixtes de dureté élevée avec une grande facilité de mise en oeuvre.

A des températures localement aussi élevées que celles des réactions de synthèse susmentionnées, les éléments sont 5 probablement sous la forme de gaz ionisé très réactif dans laquelle il n'est pas possible de différencier les métaux entre eux pas plus que les métalloïdes, ce qui permet d'envisager la production de n'importe quelle combinaison comprenant plusieurs métaux et plusieurs métalloïdes.

10 La composition finale est déterminée par la composition initiale des réactants. Ceci ouvre la possibilité de synthèse non seulement de carbures mixtes, mais également de carbonitrures en toutes proportions.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse de céramiques complexes pulvérulentes de métaux réfractaires, selon lequel on mélange un oxyde d'au moins un de ces métaux avec un métal réducteur et avec un métalloïde pur ou combiné sous forme solide, et on chauffe le mélange résultant à une température seuil d'amorce d'une réaction autopropagée, afin d'obtenir la synthèse d'une céramique pulvérulente, caractérisé en ce que

10 on choisit la taille des particules d'au moins un oxyde métallique en fonction de la granulométrie désirée pour ladite céramique,

on ajoute, dans une proportion définie, au moins un desdits métalloïdes à l'état pur ou combiné avec le calcium, 15 lui-même ajouté à l'état combiné et/ou pur dans une proportion définie en tant que métal réducteur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits oxydes métalliques sont choisis parmi le  $TiO_2$ , le  $HfO_2$  et le  $ZrO_2$ .

20 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on mélange au moins deux oxydes de métaux réfractaires différents dans une proportion déterminée, afin de former des phases complexes.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce 25 que le métalloïde est le carbone et lesdits oxydes métalliques sont le  $TiO_2$  et le  $HfO_2$ , mélangés dans une proportion apte à produire un composé  $TiC/HfC$  dont le rapport molaire des métaux est compris entre 40/60 et 50/50.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, 30 caractérisé en ce que l'on choisit des poudres d'oxydes métalliques dont la granulométrie est  $< 1\mu m$ .

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une fois la réaction terminée, on dis-

sout l'oxyde de calcium formé au cours de cette réaction à l'aide d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métalloïde est apporté sous forme

5  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ou  $\text{CaCN}_2$ .

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on dispose le mélange de réactants pulvérulents dans une réacteur tubulaire et que l'on chauffe ce mélange à ladite température seuil à une extrémité de ce

10 réacteur.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on contrôle la température de la réaction en refroidissant la paroi du réacteur.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on contrôle la température de la réaction en ajoutant audit mélange pulvérulent, une proportion de  $\text{NaCl}$ , ou autre sel, appropriée à la température de réaction désirée.

11. Carbure, nitrure, carbo-nitrure, oxy-carbure, oxy-nitrure, nitrure ou carbure mixte obtenu selon l'une des revendications précédente.

FIG. 1

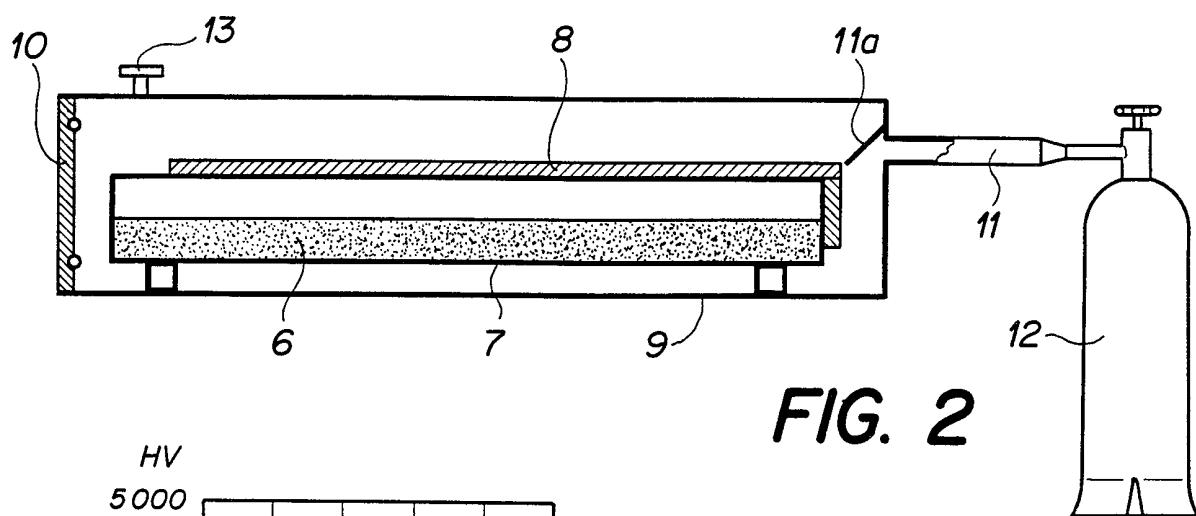
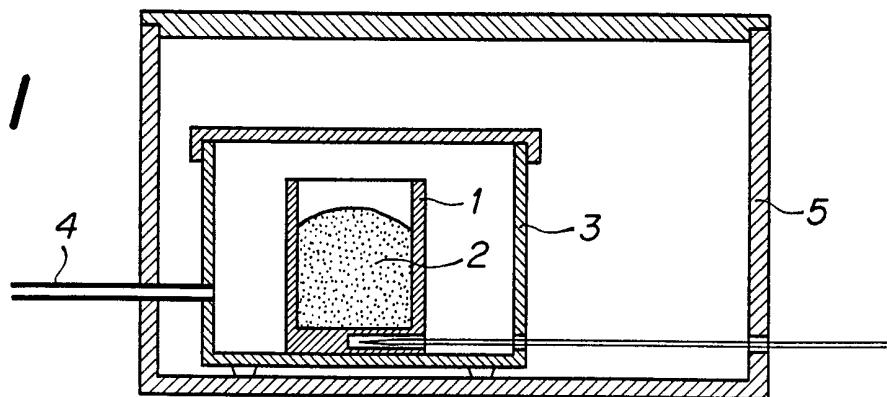


FIG. 2

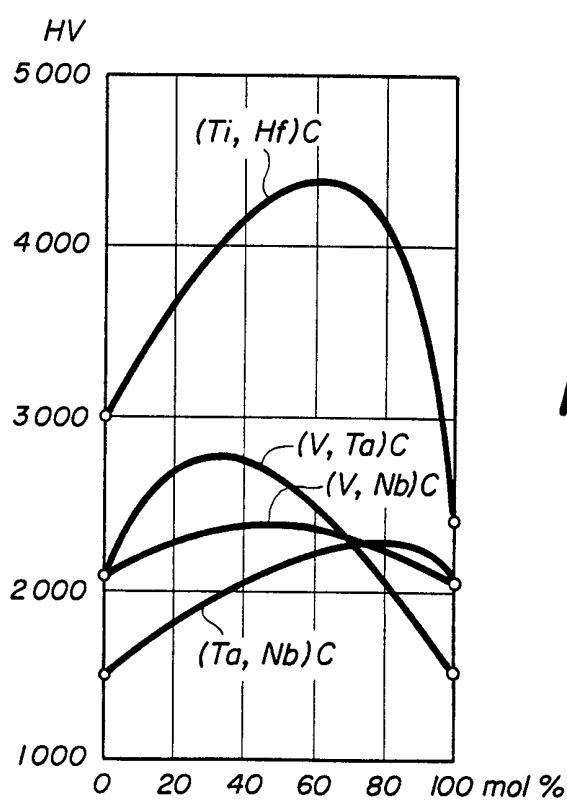


FIG. 7

2/3

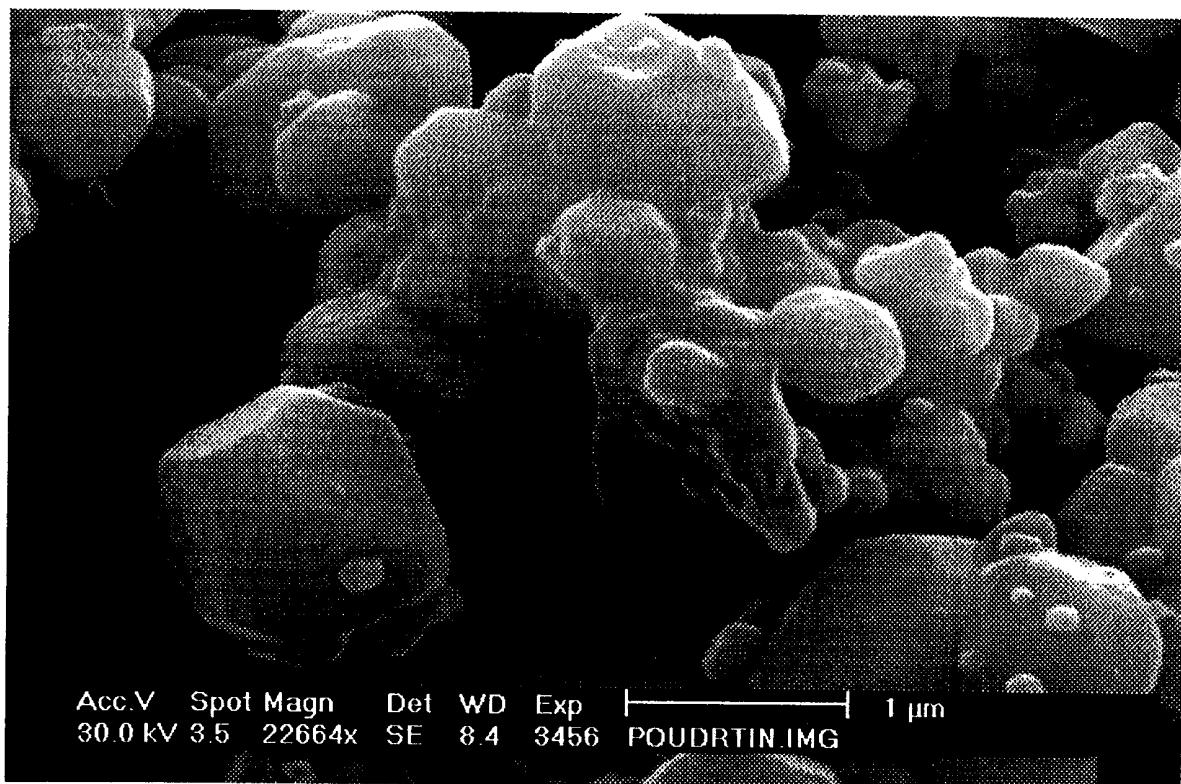


FIG. 3

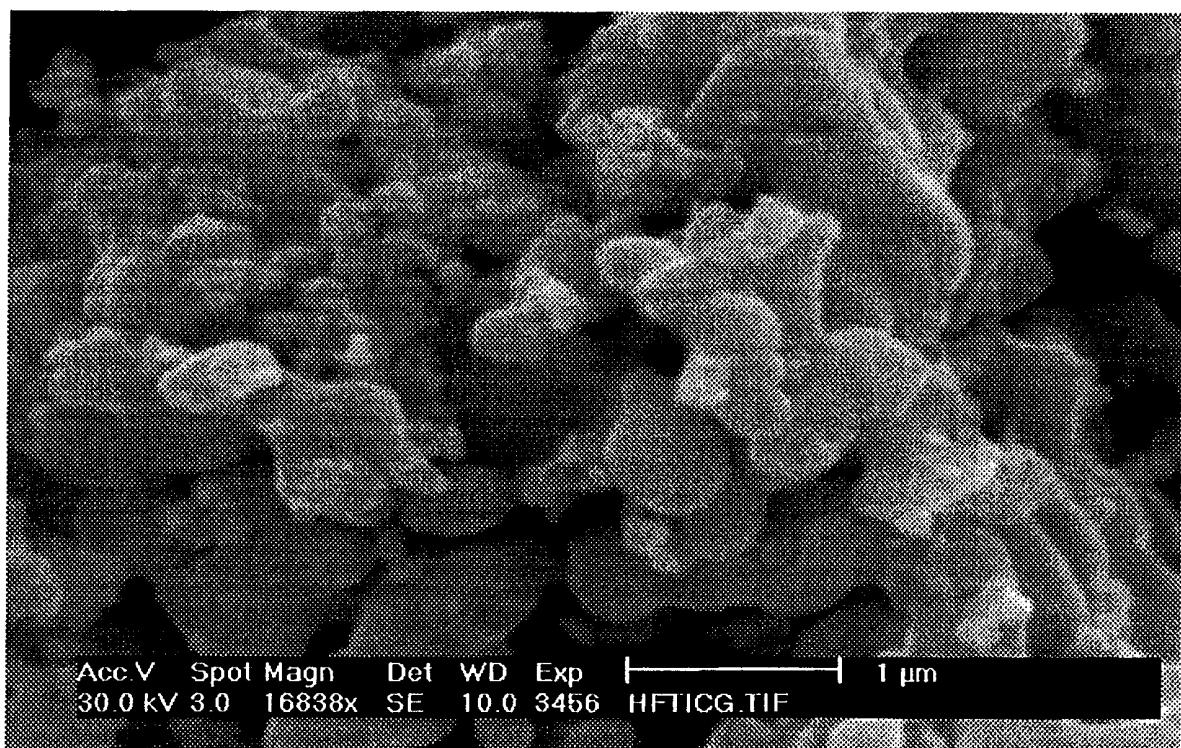
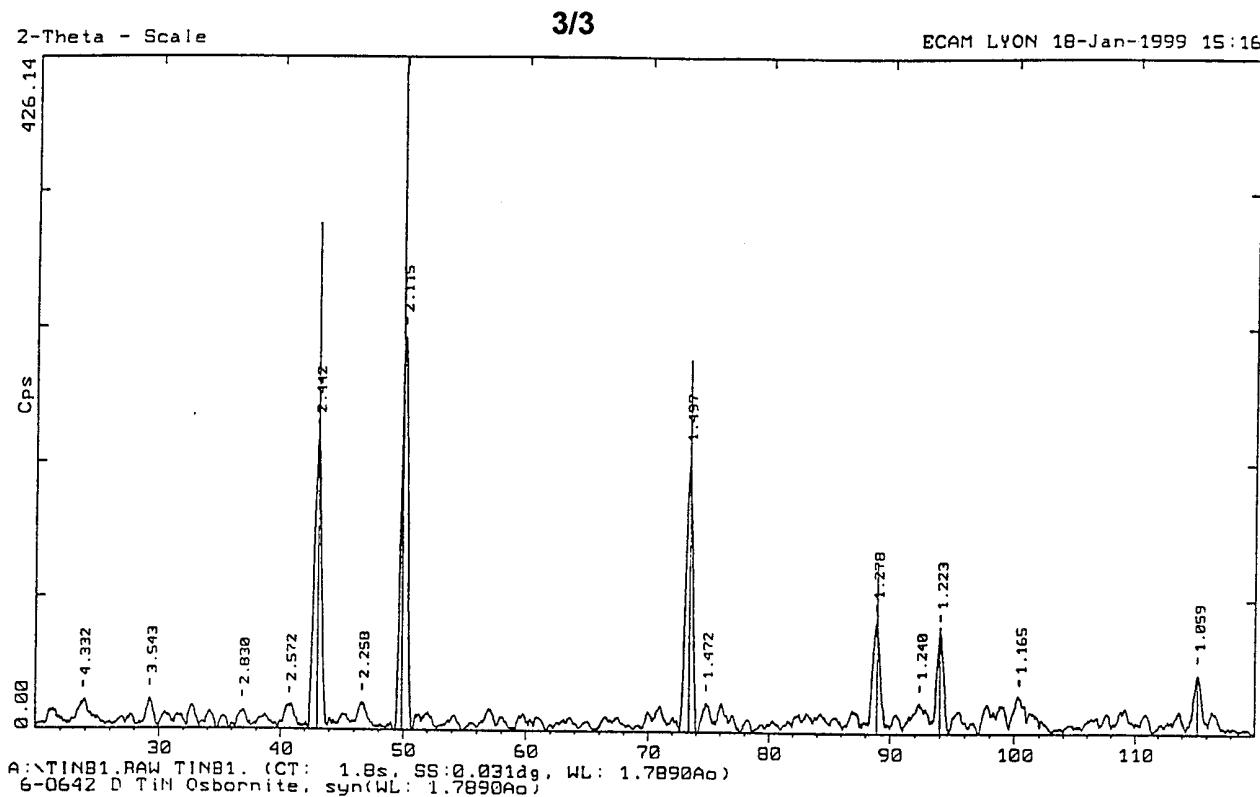
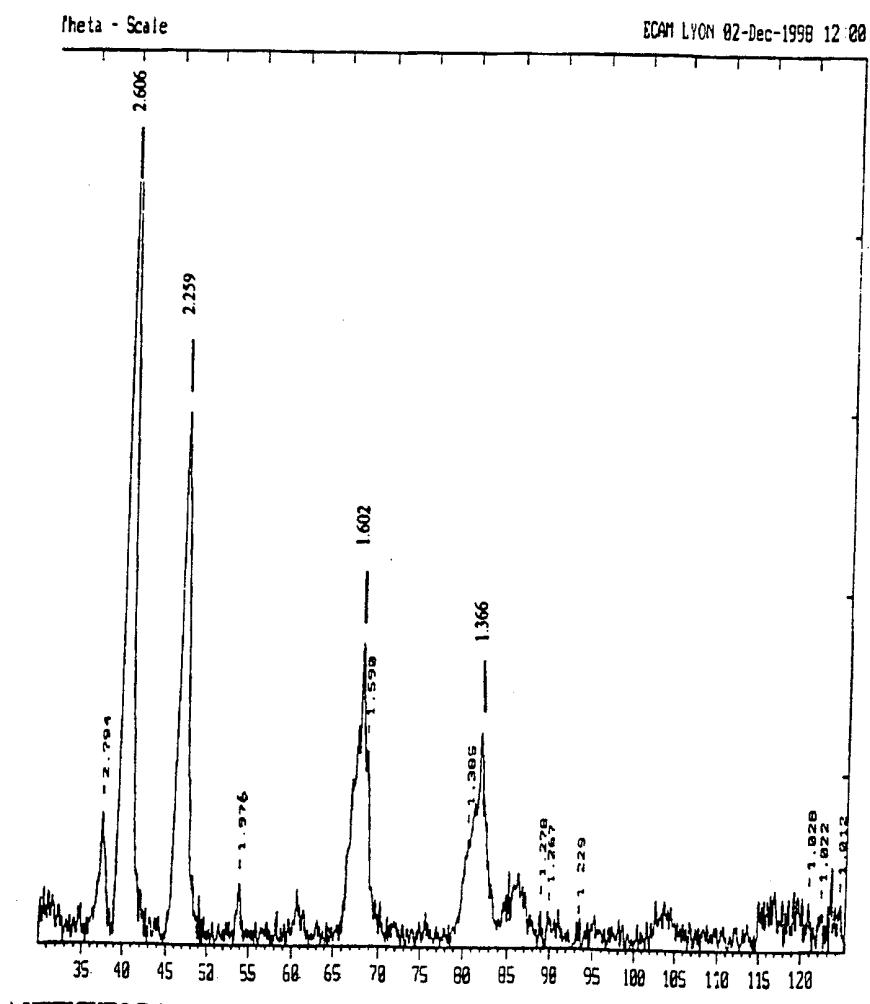


FIG. 4



**FIG. 5**



**FIG. 6**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/IB 99/00441

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C01B21/06 C01B21/076 C01B21/082 C01B31/30

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)  
**IPC 6 C01B**

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 practical, search terms used).

#### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 459 363 A (HOLT JOSEPH B) 10 July 1984 cited in the application see the whole document	1,2,4,8, 11
A	---	2,3,5,7
X	BOROVINSKAYA I P: "CHEMICAL CLASSES OF THE SHS PROCESSES AND MATERIALS" PURE & APPLIED CHEMISTRY, vol. 64, no. 7, 1 January 1992, pages 919-940, XP000351409 see page 919 - page 920	1,11
A	---	
A	WO 89 05280 A (MARTIN MARIETTA CORP) 15 June 1989 see claims 1,2,4-7,13-20 see page 5, line 14 - line 25 see page 13, line 5 - line 24	1,6,8,11
	---	
	-	/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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
11 June 1999	21/06/1999
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Rigondaud, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/IB 99/00441

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE INSPEC  INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS,  STEVENAGE, GB  Inspec No. 4606504,  BOK SUK KANG ET AL: "Preparation of TiC  powder from TiO<sub>2</sub> by SHS process"  XP002087187  cited in the application  see abstract  &amp; JOURNAL OF THE KOREAN INSTITUTE OF  METALS AND MATERIALS, MAY 1993, SOUTH  KOREA,  vol. 31, no. 5, pages 599-605,  ISSN 0253-3847</p> <p>---</p> <p>US 2 461 018 A (PETER P. ALEXANDER)  8 February 1949  see the whole document</p> <p>---</p> <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 8,  20 February 1995  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 87438,  JOO SUNG MIN ET AL.: "Preparation of B<sub>4</sub>C  powder from B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by self-propagating  high-temperature synthesis"  XP002087759  see abstract  &amp; TAEHAN KUMSOK HAKHOECHI,  vol. 32, no. 10, - 1994 pages 1243-1249,</p> <p>-----</p>	1,11
A		1
A		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Inte. nal Application No

PCT/IB 99/00441

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4459363	A	10-07-1984	US	4446242 A		01-05-1984
WO 8905280	A	15-06-1989	EP	0397684 A		22-11-1990
			JP	8505350 T		11-06-1996
			US	4921531 A		01-05-1990
US 2461018	A	08-02-1949		NONE		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e internationale No  
PCT/IB 99/00441

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C01B21/06 C01B21/076 C01B21/082 C01B31/30

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)  
CIB 6 C01B

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 459 363 A (HOLT JOSEPH B) 10 juillet 1984 cité dans la demande voir le document en entier ---	1,2,4,8, 11
A	---	2,3,5,7
X	BOROVINSKAYA I P: "CHEMICAL CLASSES OF THE SHS PROCESSES AND MATERIALS" PURE & APPLIED CHEMISTRY, vol. 64, no. 7, 1 janvier 1992, pages 919-940, XP000351409 voir page 919 - page 920 ---	1,11
A	WO 89 05280 A (MARTIN MARIETTA CORP) 15 juin 1989 Voir revendications 1,2,4-7,13-20 Voir page 5, ligne 14 - ligne 25 Voir page 13, ligne 5 - ligne 24 ---	1,6,8,11
	-/-	

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

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

11 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/IB 99/00441

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	<p>DATABASE INSPEC  INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS,  STEVENAGE, GB  Inspec No. 4606504,  BOK SUK KANG ET AL: "Preparation of TiC  powder from TiO<sub>2</sub> by SHS process"  XP002087187  cité dans la demande  voir abrégé  &amp; JOURNAL OF THE KOREAN INSTITUTE OF  METALS AND MATERIALS, MAY 1993, SOUTH  KOREA,  vol. 31, no. 5, pages 599-605,  ISSN 0253-3847</p> <p>---</p> <p>US 2 461 018 A (PETER P. ALEXANDER)  8 février 1949  voir le document en entier</p> <p>---</p> <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 8,  20 février 1995  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 87438,  JOO SUNG MIN ET AL.: "Preparation of B<sub>4</sub>C  powder from B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by self-propagating  high-temperature synthesis"  XP002087759  voir abrégé  &amp; TAEHAN KUMSOK HAKHOECHI,  vol. 32, no. 10, - 1994 pages 1243-1249,</p> <p>-----</p>	1, 11
A		1
A		

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/IB 99/00441

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4459363 A	10-07-1984	US	4446242 A	01-05-1984
WO 8905280 A	15-06-1989	EP	0397684 A	22-11-1990
		JP	8505350 T	11-06-1996
		US	4921531 A	01-05-1990
US 2461018 A	08-02-1949	AUCUN		