

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
COURBEVOIE  
—

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

**3 131 739**

②1 N° d'enregistrement national : **22 00195**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 01 B 35/04 (2022.01), C 04 B 35/58, C 04 B 35/626**

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 PROCÉDE DE SYNTHÈSE D'UNE POUDRE DE DIBORURE PAR VOIE SÈCHE.

②2 Date de dépôt : 11.01.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 14.07.23 Bulletin 23/28.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 21.03.25 Bulletin 25/12.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE  
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société  
par actions simplifiée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : AVHAD Mangesh Ramesh, SAN-  
MIGUEL Laurie et CHAMPION Thibault.

⑦3 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE  
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société  
par actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

FR 3 131 739 - B1



## Description

### **Titre de l'invention : PROCÉDE DE SYNTHÈSE D'UNE POUDRE DE DIBORURE PAR VOIE SECHE**

- [0001] 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.
- [0002] 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.
- [0003] Le diborure de titane en particulier est un matériau céramique présentant une densité peu élevée (environ  $4,5 \text{ g/cm}^3$ ), 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.
- [0004] Toutes ces applications expliquent que la demande pour ce matériau soit très importante et croissante à l'heure actuelle.
- [0005] 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  $1\ 000 \text{ °C}$  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  $1500 \text{ °C}$  :
- [0006]  $\text{TiO}_2 \text{ (s)} + \text{B}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 5\text{C (s)} \rightarrow \text{TiB}_2 \text{ (s)} + 5\text{CO (g)}$  (1)
- [0007] Ce procédé présente cependant un rendement matière de 30% environ.
- [0008] 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 :
- [0009]  $2 \text{TiO}_2 + \text{B}_4\text{C} + 3\text{C} \rightarrow \text{TiB}_2 + 4\text{CO}$  (2)
- [0010] L'avantage d'une telle réaction est son rendement matière plus élevé mais elle présente pour inconvénient d'exiger une température de réaction supérieure à  $1600 \text{ °C}$  et génère une quantité de CO sous forme gazeuse non négligeable, ce qui pose des problèmes d'hygiène, sécurité et environnement.

- [0011] Les procédés de fabrication de ce matériau sont par ailleurs d'autant plus coûteux 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).
- [0012] 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.
- [0013] 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  $TiB_2$  ou  $(Zr,Hf)B_2$  moins coûteuse 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  $CO_2$  dû à la décomposition du carbonate lors de la réaction de synthèse.
- [0014] 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  $TiB_2$  :
- [0015] -fine, c'est-à-dire typiquement une poudre de diamètre médian compris entre 0,5 et 50 micromètres ;
- [0016] -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% ;
- [0017] tout en présentant :
- [0018] -un rendement matière satisfaisant, par exemple d'au moins 20%;

[0019] -une capacité aisée d'extraction de ladite poudre de diborure des produits de réaction ;

[0020] -un très faible, de préférence pas de, dégagement de CO ou CO<sub>2</sub> et

[0021] -sans recourir à un procédé industriel pour la synthèse de poudre.

### **Résumé de l'invention**

[0022] 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<sub>2</sub>, 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.

[0023] Plus précisément, la présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une poudre de diborure MB<sub>2</sub> où M est un élément chimique appartenant au groupe 4 du tableau périodique, par réduction d'un oxyde MO<sub>2</sub> dudit élément M, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

[0024] - préparation d'un mélange de matières premières consistant en :

- a. une poudre dont la teneur massique en ledit oxyde MO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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<sub>2</sub>O est d'au moins 70% ;

[0025] dans les proportions respectives conduisant, de préférence correspondant, à la réaction bilan suivante, exprimée selon lesdits MO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, R et A<sub>2</sub>O :

[0026]  $MO_2 + B_2O_3 + yR + xA_2O \rightarrow MB_2 + A_{2x}R_yO_{5+x}$  (3)

[0027] - 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<sub>2</sub>,

[0028] ledit mélange de matières premières présentant les caractéristiques suivantes:

[0029] -le diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde MO<sub>2</sub> est compris entre 1 et 100 micromètres ; et

[0030] - 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

[0031] - x est supérieur ou égal à 1

[0032] - y est supérieur à 0,5.

- [0033] Selon des modes de réalisations préférés mais non limitatifs de la présente invention, qui peuvent être le cas échéant combinés entre eux :
- [0034] - La poudre est constituée de l'oxyde  $MO_2$ , de préférence est constituée d'oxyde de titane.
- [0035] - 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%.
- [0036] - La poudre métallique comprend au moins un élément réducteur R choisi parmi l'élément aluminium (Al) et/ou silicium (Si).
- [0037] - 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%
- [0038] - 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  $A_2O$  étant 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.
- [0039] - 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.
- [0040] - 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.
- [0041] - Le diamètre médian de particules de la poudre comprenant de l'oxyde de bore étant compris entre 10 et 100 micromètres.
- [0042] - 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.
- [0043] - 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
- [0044] - y est supérieur à 1.
- [0045] 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.
- [0046] 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).

- [0047] Par exemple, dans le cas de l'utilisation d'un précurseur d'oxyde de bore du type  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , une mole de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans la réaction (3) correspond à un apport d'une demi-mole du réactif  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .
- [0048] Ainsi, la réaction bilan (3) s'écrit, dans le cas de l'utilisation d'oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  :
- [0049]  $\text{MO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{R} + x\text{A}_2\text{O} \rightarrow \text{MB}_2 + \text{A}_{2x}\text{RO}_{5+x}$
- [0050] La réaction bilan (3) s'écrit, dans le cas de l'utilisation d'un oxyde de bore  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  :
- [0051]  $\text{MO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + y\text{R} + x\text{A}_2\text{O} \rightarrow \text{MB}_2 + \text{A}_{2x}\text{R}_y\text{O}_{5+x}$
- [0052] avec  $\text{M}=\text{Ti}$   $\text{A}=\text{Na}$   $\text{R}=\text{Al}$   $x=5/3$  et  $y=10/3$
- [0053] 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.
- [0054] Selon d'autres modes de réalisations préférés de la présente invention, qui peuvent être le cas échéant combinés entre eux :
- [0055] - 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.
- [0056] - L'oxyde de bore est choisi parmi  $\text{B}_2\text{O}_3$ , le métaborate de sodium de formule chimique  $\text{NaBO}_2$ , le borax anhydre de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , ou d'autres borates tels que le borax naturel de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , la tinalconite de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  la kernite de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , l'ulexite de formule  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , la proberite  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , la sassolite de formule  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . De préférence l'oxyde de bore est choisi parmi le métaborate de sodium de formule chimique  $\text{NaBO}_2$ , le borax anhydre de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , ou d'autres borates tels que le borax naturel de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , la tinalconite de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  la kernite de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , l'ulexite de formule  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , la proberite  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ;
- [0057] - 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 de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde  $\text{MO}_2$  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 D90 de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde  $\text{MO}_2$  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 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 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 micromètre.
- 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.
- M est Ti, et A est l'élément Na.
- M est Ti 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  $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+Na_2O+K_2O+CaO+MgO$  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  $Fe_2O_3+Na_2O+K_2O+CaO+MgO$  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 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  $\text{SiO}_2$ , 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. Le débit est de préférence de 0,5 à 5L/min par  $\text{m}^3$  d'enceinte, de préférence entre 0,5 et 3 L/min par  $\text{m}^3$ , de préférence entre 0,5 et 2 L/min par  $\text{m}^3$  d'enceinte. Un balayage trop faible conduit à une réaction incomplète, plus particulièrement à des résidus indésirables présents dans la poudre finale de diborure  $\text{MB}_2$ .
  - Un ratio de débit de balayage de gaz non oxydant de 0,005 à 1 L/min par  $\text{m}^3$  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  $\text{m}^3$  d'enceinte et par KW de puissance de chauffage de l'enceinte.
- [0058] Après réaction, la poudre finale 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.
- [0059] 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 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.

- [0060] 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.
- [0061] 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.
- [0062] 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 :
- [0063] - oxygène élémentaire (O) : inférieure à 1,3%, de préférence inférieure à 1,2%, de préférence inférieure à 1% ou même inférieure à 0,5% ;
- [0064] - carbone élémentaire (C) : inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,1% ;
- [0065] - azote élémentaire (N) : inférieure à 0,5% ;
- [0066] - 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 ;
- [0067] - fer élémentaire (Fe) : inférieure à 0,45%, de préférence inférieure à 0,4% ;
- [0068] - nickel élémentaire (Ni) : inférieure à 0,4%, de préférence 0,2%, voire inférieure à 0,1% ;
- [0069] - cobalt élémentaire (Co) : inférieure à 0,4%, de préférence 0,2%, voire inférieure à 0,1% ;
- [0070] - somme élémentaire des alcalins Li+Na+K+Rb+Cs : inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5% ;
- [0071] - somme élémentaire des alcalino-terreux (Be+Mg+Ca+Sr+Ba) : inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5% ou même inférieure à 0,25% ;
- [0072] - 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,
- [0073] la somme des autres éléments étant inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%.

- [0074] 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%.
- [0075] De préférence, la teneur massique de silicium (Si) sous forme métallique de la poudre de diborure d'élément M est inférieure à 0,1 %.
- [0076] 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%.
- [0077] De préférence le ratio  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$  de diamètre équivalent des particules de la poudre brute 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 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.
- [0078] 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%.
- [0079] 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.
- [0080] 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.
- [0081] De préférence, M est Ti.
- [0082] 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 :
- [0083] - titane (Ti) : supérieure à 68% et/ou inférieure à 72%,

- [0084] - bore (B) : supérieure à 29% et/ou inférieure à 33%.
- [0085] - 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,
- [0086] - de préférence phosphore (P) : inférieure à 0,3% de préférence inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1%,
- [0087] 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 :
- [0088] -titane (Ti) : supérieure à 68% et/ou inférieure à 72%,
- [0089] - bore (B) : supérieure à 29% et/ou inférieure à 33%,
- [0090] - de préférence phosphore (P) inférieure à 0,3%,
- [0091] - aluminium métallique : inférieure à 2%,
- [0092] - silicium métallique : inférieure à 1%.
- [0093] 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  $W_2B_5$ .
- [0094] 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.

[0095] 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 :**

[0096] On donne les indications et définitions suivantes, en relation avec la description précédente de la présente invention :

[0097] - Dans la présente description, sauf précision contraire, tous les pourcentages sont donnés en poids, sur la base de matière séchée.

[0098] - 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.

[0099] -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 obtenue divisée par celle du mélange sec de poudre des réactifs (humidité inférieure à 5%) avant traitement thermique.

[0100] -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.

[0101] -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.

- [0102] -les teneurs chimiques élémentaires peuvent être déterminées selon la norme ISO 21068 de 2008.
- [0103] En particulier les teneurs massiques suivantes en :
- [0104] - O, N, C, et S sont mesurées par analyseur de la marque LECO®,
- [0105] - 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 ou spectrométrie à plasma à couplage inductif en Français),
- [0106] -les teneurs en élément M (en particulier Ti, Zr, Hf) sont de préférence déterminées par ICP.
- [0107] - Aluminium sous forme métallique ou en Silicium sous forme métallique ou composé  $MB_2$  peuvent être déterminées par diffraction aux rayons X.
- [0108] - la teneur en hydroxyles (OH) de la poudre d'oxyde d'élément alcalin A, peut être mesurée par PH-métrie.
- [0109] - la densité réelle sur poudre est mesurée par pycnométrie à hélium, par exemple à l'aide d'un équipement AccuPyc1330 de Micromeritics.
- [0110] -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.
- [0111] Sauf indication contraire, dans la présente description, tous les pourcentages sont des pourcentages massiques.

### **Brève description des dessins**

- [0112] La [Fig.1] montre la poudre brute selon l'exemple 2 selon l'invention.
- [0113] La [Fig.2] montre la poudre brute selon l'exemple 1 comparatif.
- [0114] La [Fig.3] montre la poudre brute de l'exemple 3 comparatif.

## Description détaillée

- [0115] 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.
- [0116] Le mélange de matières premières de départ comprend :
- [0117] -une poudre comprenant l'oxyde  $\text{MO}_2$  (par exemple une poudre d'oxyde de titane, de préférence de rutil ou d'anatase) dont la teneur massique en  $\text{MO}_2$  est d'au moins 95%, et
- [0118] -une poudre comprenant un oxyde de bore ou un précurseur d'oxyde de bore dont la teneur massique en élément Bore (B), exprimée en  $\text{B}_2\text{O}_3$ , est d'au moins 30% ;
- [0119] -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
- [0120] -une poudre d'oxyde d'élément alcalin A, dont la teneur massique en  $\text{A}_2\text{O}$  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 ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) de pureté supérieure d'au moins 99%,
- [0121] 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.
- [0122] 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  $\text{H}_2\text{O}$  ou en hydroxyles OH. Dans le cas de matières de départ telles que le borax naturel de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (exprimée également sous la forme  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), la tincalconite de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (exprimée également sous la forme  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) la kernite de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (exprimée également sous la forme  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), l'ulexite de formule  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (exprimée également sous la forme  $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), la probertite  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (exprimée également sous la forme  $\text{NaCaB}_5\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ce traitement permet de réduire la présence d'hydrogène présent sous forme d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  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.

- [0123] 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.
- [0124] 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.
- [0125] 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.
- [0126] 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.
- [0127] 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% ;
- [0128] 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%.
- [0129] 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  $MB_2$ .

- [0130] 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.
- [0131] 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.
- [0132] 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.
- [0133] De préférence, le palier à la température maximale est d'au moins une heure de préférence d'au moins deux heures.
- [0134] 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.
- [0135] Le refroidissement peut être libre ou forcé, de préférence selon une rampe négative inférieure à 20°C/min.
- [0136] Le mélange brut obtenu présente une granulométrie comprise typiquement entre 10 et 100 micromètres.
- [0137] 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.
- [0138] 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.

- [0139] 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.
- [0140] 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.
- [0141] 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.
- [0142] 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.
- [0143] 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.
- [0144] 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.
- [0145] 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.

[0146] 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.

[0147] Des techniques de pressage à chaud (ou « Hot Pressing »), de pressage isostatique à chaud (ou « Hot Isostatique Pressing ») ou de SPS (« Spark Plasma Sintering » ou « frittage flash » en Français) sont particulièrement adaptées.

[0148] Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratif et ne limitent sous aucun des aspects décrits la portée de la présente invention.

**Exemple 1 (comparatif)#:**

[0149] Le mélange de départ a été réalisé avec une poudre d'oxyde de titane de diamètre médian  $D_{50}$  de 10  $\mu\text{m}$  principalement sous une forme cristallographique de  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile fournie par Traxys France (pureté 95%), une poudre d'oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  de diamètre médian  $D_{50}$  égal à 15 $\mu\text{m}$  et une poudre de carbone black (noir de carbone) de diamètre médian  $D_{50}$  de 0,2  $\mu\text{m}$  selon les proportions massiques respectives suivantes 38,1%, 33,2% et 28,7%.

[0150] Un échantillon de mélange a été placé dans un creuset en graphite 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/ $\text{m}^3$ .

[0151] 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)#:**

[0152] Le mélange de départ a été réalisé avec une poudre d'oxyde de titane de diamètre médian  $D_{50}$  de 10  $\mu\text{m}$  principalement sous une forme cristallographique de rutile comme dans l'exemple précédent, une poudre de tétraborate de sodium ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) de diamètre médian  $D_{50}$  égal à 50 $\mu\text{m}$  de Sigma Aldrich de pureté supérieure à 99% en masse et une poudre d'aluminium métal de diamètre médian  $D_{50}$  de 10  $\mu\text{m}$  de Alfa Aesar de pureté supérieure à 99% en masse, une poudre d'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) de diamètre médian  $D_{50}$  de 50  $\mu\text{m}$  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%.

[0153] Un échantillon de mélange a été placé dans un creuset en alumine soumis respectivement à un traitement thermique à 800°C selon une durée de palier de 2h dans un four sous un balayage sous Argon de 1,25 L/min/ $\text{m}^3$ .

[0154] La réaction bilan correspondante est :

[0155]  $3\text{TiO}_2 + 1,5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{Al} + 3,5\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{TiB}_2 + 10\text{NaAlO}_2$

[0156] ou encore, exprimée selon la réaction (3) en fonction des oxydes simples  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ :

[0157]  $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 10/3\text{Al} + 5/3\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{TiB}_2 + 10/3\text{NaAlO}_2$ .

[0158] Le mélange de synthèse obtenu a été broyé pendant 1 minute afin d'obtenir une poudre de taille médiane inférieure à 30 microns.

[0159] 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 12-15 $\mu\text{m}$  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)#:

[0160] Cet exemple diffère de l'exemple 2 en ce que le mélange de départ comprend des granules de soude ( $\text{NaOH}$ ) 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%.

[0161] [Tableaux 1]

	unité	Exemple 1 (comparatif)	Exemple 2 (invention)	Exemple 3 (comparatif)
matières premières du mélange				
Poudre d'oxyde de titane	D <sub>50</sub> $\mu\text{m}$	10	10	10
	D <sub>90</sub> $\mu\text{m}$	30	30	30
Poudre de $\text{B}_2\text{O}_3$	D <sub>50</sub> $\mu\text{m}$	10	NA	NA
	D <sub>90</sub> $\mu\text{m}$	30		
Poudre de carbone	D <sub>50</sub> $\mu\text{m}$	0,2	NA	NA
	D <sub>90</sub> $\mu\text{m}$	0,3		
Poudre d'Aluminium	D <sub>50</sub> $\mu\text{m}$	NA	5	5
	D <sub>90</sub> $\mu\text{m}$		10	10
Poudre de tétraborate de sodium ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )	D <sub>50</sub> $\mu\text{m}$	NA	30	30
	D <sub>90</sub> $\mu\text{m}$		50	50
Poudre d'oxyde alcalin Na 2O	D <sub>50</sub> $\mu\text{m}$	NA	50	50
	D <sub>90</sub> $\mu\text{m}$		80	80
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 <sup>3</sup> d'enceinte	1,25	1,25	1,25
Rendement matière	%	30	20,3	<5

[0162] N.M non mesuré ; N.A non applicable ; Atmos. = pression atmosphérique

[0163] Les caractéristiques des poudres finales obtenues sont présentées dans le tableau 2 ci-après :

[0164] [Tableaux2]

	Exemple 1 (comparatif) 1600	Exemple 2 (invention) 800°C	Exemple 3 (comparatif) 800°C
Caractéristiques physiques de la poudre obtenue après broyage, 1 min			
D <sub>50</sub> µm	5,2	2,6	6,2
D <sub>90</sub> µm	8,9	4,9	8,6
(D <sub>90</sub> -D <sub>10</sub> )/D <sub>50</sub> 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

[0165] NM = non mesuré

[0166] Ces résultats de l'exemple 2 par différence avec l'exemple comparatif 1 montre 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

[Revendication 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 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  $A_2O$  :



- 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.

[Revendication 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 hydroxydes, calculée sous forme de la masse de OH sur la masse d'alcalin est inférieure à 40%.

[Revendication 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  $\text{NaBO}_2$ , le borax anhydre de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , ou d'autres borates tels que le borax naturel de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , la tincalconite de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  la kernite de formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , l'ulexite de formule  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , la proberite  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , la sassolite de formule  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , le nitrure de bore.

- [Revendication 4] Procédé de synthèse d'une poudre de diborure  $\text{MB}_2$ , 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.
- [Revendication 5] Procédé de synthèse d'une poudre de  $\text{MB}_2$ , selon une des revendications précédentes, dans lequel le diamètre médian de particules de ladite poudre comprenant l'oxyde  $\text{MO}_2$ , est supérieur à 7 micromètres et/ou inférieur à 50 micromètres.
- [Revendication 6] Procédé de synthèse d'une poudre de  $\text{MB}_2$ , 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.
- [Revendication 7] Procédé de synthèse d'une poudre de  $\text{MB}_2$  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  $\text{MO}_2$ , est inférieur à 10 et/ou supérieur à 1.
- [Revendication 8] Procédé de synthèse d'une poudre de  $\text{MB}_2$  selon une des revendications précédentes, dans lequel la température de chauffe dans ladite enceinte est supérieure à  $700^\circ\text{C}$  et/ou inférieure à  $1400^\circ\text{C}$ .
- [Revendication 9] Procédé de synthèse d'une poudre de  $\text{MB}_2$  selon une des revendications précédentes, dans lequel le gaz rare est choisi parmi l'argon ou l'hélium.
- [Revendication 10] Procédé de synthèse d'une poudre de  $\text{TiB}_2$ , selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel A est l'élément Na.
- [Revendication 11] Procédé de synthèse d'une poudre de  $\text{TiB}_2$ , selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel R est l'élément Al et/ou Si.
- [Revendication 12] Procédé de synthèse d'une poudre de  $\text{MB}_2$ , 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.
- [Revendication 13] Poudre comprenant plus de 95% poids du composé  $\text{MB}_2$  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%.

[Revendication 14]

Poudre de  $TiB_2$  obtenue selon la revendications 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%.

[Revendication 15]

Mélange comprenant entre 90% et 99,9% massique d'une poudre de  $MB_2$  selon l'une des revendications 13 à 14 et entre 0,1 et 10% massique d'une ou plusieurs poudres de frittage choisies parmi des poudres de diborure d'aluminium, de diborure de magnésium, de 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.

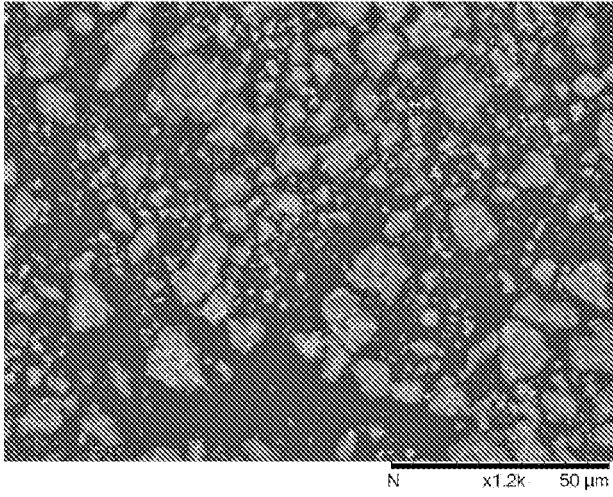
[Revendication 16]

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

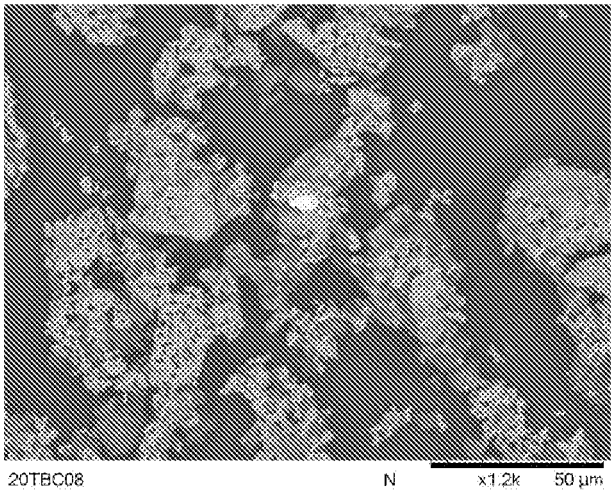
- a. préparation d'une charge de départ comportant :

- la poudre de  $MB_2$  selon la revendication 13 à 14 ou le mélange de poudres selon la revendication 15,
  - un solvant aqueux, en particulier de l'eau déionisée,
  - de préférence, des additifs de mise en forme,
- b. mise en forme de la charge de départ sous la forme d'une préforme,
- c. démoulage après durcissement ou séchage,
- d. optionnellement, séchage de la préforme, de préférence de manière jusqu'à ce que l'humidité résiduelle soit comprise entre 0 et 0,5% en poids,
- e. chargement dans un four et cuisson de la préforme sous atmosphère inerte, de préférence sous argon, ou sous vide, de préférence à une température comprise entre 1600°C et 2200°C.

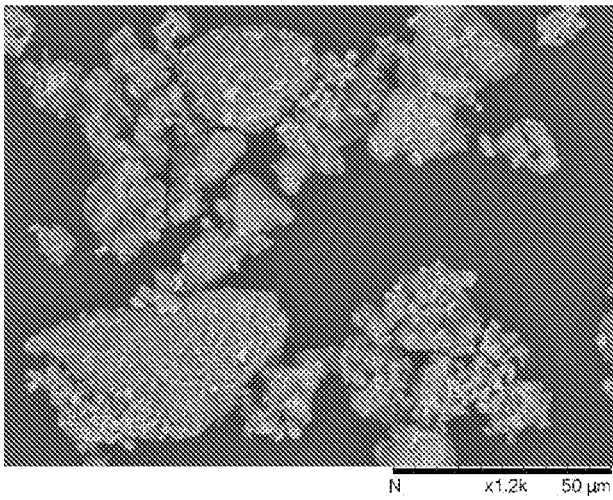
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

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, XP93004104,  
Extrait de l'Internet:  
URL: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00714070.pdf>  
[extrait le 2022-12-01]

WO 2020/073767 A1 (UNIV WUHAN SCIENCE & TECH [CN]) 16 avril 2020 (2020-04-16)

JP 2004 067445 A (NISHIYAMA KATSUHIRO; ABE MASAHIKO; TAKEBAYASHI TAKASHI)  
4 mars 2004 (2004-03-04)

US 3 258 316 A (FREDERICK TEPPER ET AL)  
28 juin 1966 (1966-06-28)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT